

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR
BATNA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire présenté Pour l'obtention du Diplôme de
MAGISTER EN CHIMIE

Option : Chimie Physique

Par:

BOUZIDI Yamina

Thème :

**Contribution théorique DFT à l'étude de la différentiation
Lanthanide(III)/Actinide(III) dans les complexes
organométalliques. Mode de liaisons et rôle des orbitales f.**

Soutenu le : 26/06/2008

Composition du jury :

M. A.Dibi	Prof. Université de Batna	Président
M. L.Belkhiri	M.C. Université Mentouri de Constantine	Rapporteur
M. S.Belaidi	Prof. Université de Biskra	Examineur
M. B.Zouchoune	Prof. C. U.Oum-El-Bouaghi	Examineur
M. A.Ferhati	M.C. Université de Batna	Invité

Dédicace

A mes parents,

A mes frères et sœurs.

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction du Docteur Lotfi Belkhiri, Maître de Conférences de l'université Mentouri de Constantine.

Mes plus sincères remerciements vont à mon encadreur Mr. Lotfi Belkhiri, pour avoir accepté de diriger ma thèse de Magistère. Je lui remercie vivement pour le temps qu'il a consacré pour ma thèse. Merci pour vos explications, pour vos conseils et pour votre patience.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Amar Dibi d'avoir accepté de présider cette commission d'examen.

Mes vifs remerciements à Mr. Bachir Zouchoune, professeur au centre universitaire d'Oum El-Bouaghi d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr. Salah Belaidi, professeur à l'université de Biskra, qui a accepté de faire partie du Jury.

Je tiens également à remercier Mr. Azzedine Ferhati, Maître de Conférences de l'université de Batna. C'est un grand honneur pour moi de vous compter parmi les membres de mon jury.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements tous mes collègues et amis. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Pour terminer, je voudrais remercier ma famille, en particulier mes parents, merci pour votre encouragement et pour votre patience.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Problématique et aspects théorique.	3
I - Lanthanides et Actinides trivalents ; rappels de chimie de coordination et moléculaire.	
I.1. Introduction	3
I.2. Les Lanthanides (Ln) et les Actinides (An)	4
I.2.1. Propriétés fondamentales	5
I.2.1.1. Configuration électronique	5
I.2.1.2. Degré d'oxydation	5
I.2.1.3. Les orbitales f	5
I.2.2. Propriétés des ions Lanthanides(III) et Actinides(III)	6
I.2.2.1. Le nombre de coordination (CN)	6
I.2.2.2. Le rayon ionique	7
I.3. La différenciation Ln(III) /An(III)	7
I.3.1. Ln(III)/An(III) différenciation ;de l'expérience à la théorie	8
I.3.1.1. Les ligands phosphorés	8
I.3.1.2. Les ligands soufrés	9
I.3.1.3. Les ligands azotés	9
I.3.1.3.1. Les ligands tridentes	9
I.3.1.3.2. Les ligands podants	10
Références	12
II - Aspects Théorique et Méthodologique	15
II.1. Introduction	15
II.2. La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	16
II.2.1. Aperçu historique	16
II.2.2. Principes de la théorie DFT : Théorèmes de Kohn Hohenberg	16
II.2.3. Les équations de Kohn et Sham	17
II.2.4. Les différentes approximations	19
II.2.5. Succès et limites de la DFT	21
Références	22

II.3.	La Théorie Fonctionnelle de Densité Relativiste	23
II.3.1.	La DFT relativiste ?	23
II.3.2.	Une brève aperçue des différentes méthodes de calculs théoriques relativistes	23
II.3.3.	Méthode relativiste scalaire DFT- ZORA	24
	Références	26
 Chapitre II : Etude des complexes bis(cyclooctatétraényle) trivalent de forme sandwich [(COT)₂M]⁻ (M = Ln⁺³ et An⁺³, COT⁻² = η⁸-C₈H₈⁻²).		27
II.1.	Introduction	27
II.2.	Présentation générale des complexes [COT ₂ M] ⁻	30
II.2.1.	Le ligand cyclooctatétraényle (COT) ₂ ⁻⁴	30
II.3.	Calcul des géométries moléculaires	31
II.3.1.	Analyse structurale	31
II.3.2.	Analyse de Mulliken	35
II.3.3.	Analyse Orbitalaire	37
II.4.	Conclusion	40
	Références	41
 Chapitre III : Etude des complexes X₃M-L, X = F et I, L = NH₃, CO, CN⁻, NCMe, pyrazine et la pyridine.		42
III.1.	Introduction	42
III.2.	Présentation des ligands (L)	43
III.1.2.1.	Ligand NH ₃ σ donneur	43
III.1.2.2	Le ligand de type σ donneur et π accepteur	43
a.	Les ligands CO et CN ⁻	43
b.	Le ligand NCCH ₃	44
c.	Les ligands N-aromatiques : pyrazine et pyridine	45
III.3.	Calcul des géométries moléculaires	46
III.3.1.	Cas des complexes I ₃ MNH ₃	46
III.3.1.1.	Analyse structurale	46
III.3.1.2.	Analyse de Mulliken	47
III.3.1.3.	Analyse Orbitalaire	49

III.3.2. Cas des complexes F_3M-L / $L = CO, CN^-, NCM_e$	51
III.3.2.1. Analyse structurale	51
III.3.2.2. Analyse de Mulliken	53
III.3.2.3. Analyse Orbitale	55
III.3.3. Cas des complexes I_3M-L / $L =$ pyrazine et pyridine	57
III.3.3.1. Analyse structurale	57
III.3.3.2. Analyse de Mulliken	58
III.3.3.3. Analyse Orbitale	59
Conclusion	63
III.4. Références	64
Chapitre IV : Etude des complexes de type monocyclooctatétraényle $[COTML]^+$ ($M^{+3} = Ln$ et An ; $L =$ bipyridine et terpyridine).	65
IV.1. Introduction	65
IV.2. Présentation générale des complexes $[COT(M)L]^+$	66
IV.2.1. Les ligands bipyridine et terpyridine	66
IV.2.2. Structure électronique et calcul des OM des ligands libres	67
IV.3. Calcul des géométries moléculaires des complexes $COT(M)L$	69
IV.3.1. Cas des complexes bipyridine $[COTM(bipyridine)]$	69
IV.3.1.1. Analyse structurale	69
IV.3.1.2. Analyse de Mulliken	72
IV.3.1.3. Analyse Orbitale	74
IV.3.2. Cas des complexes $[COT(M)L]^+ / M = An, Ln$ et $L =$ terpyridine	78
IV.3.2.1. Analyse structurale	78
IV.3.2.2. Analyse de Mulliken	80
IV.3.2.3. Analyse Orbitale	82
IV.4. Analyse énergétique : comparaison des deux ligands	86
IV.5. Conclusion	89
Références	90
Conclusion générale	91

Annexe	93
Annexe A : Rappels sur les effets relativistes.	93
Annexe B : Présentation générale de l'ADF.	97
Annexe C : Tableaux.	101

INTRODUCTION GENERALE

Le traitement des déchets nucléaires est confronté de plus en plus à la séparation des radioéléments lanthanides des actinides trivalents. Les besoins en énergie électronucléaire à l'échelle mondiale, ne cesse de s'accroître due à l'exigence environnementale, mais pose des problèmes majeurs à son industrie. Ces métaux lourds possèdent effectivement, des rayons ioniques très voisins à l'état d'oxydation +3. Par conséquent, leurs complexes de coordination présentent des propriétés structurales assez similaires. Toutefois, il est établi que les ions actinides(III), moins durs que leurs congénères lanthanides(III), présentent des interactions plus covalentes avec des donneurs 'mou' tels que les groupements azotés et soufrés.

Dans ce contexte de nombreuses études expérimentales ont permis justement de mieux comprendre la nature des interactions entre le métal et certains ligands. Les observations expérimentales montrent que les liaisons métal-ligand dans le cas des lanthanides(III) restent essentiellement ioniques. Alors que dans le cas des analogues actinides(III), un caractère covalent plus prononcé des liaisons permet de les différencier notamment lorsqu'il s'agit de ligand π accepteur. Les ligands aromatiques poly-azotés ou azines tels que la bipyridine et la terpyridine, sont particulièrement efficaces avec un pouvoir plus sélectif envers les actinides(III).

Par ailleurs, les contraintes de toxicité, de la radioactivité et de la rareté fréquente de ces de composés, rendent leur étude théorique tout à fait indispensable. C'est dans ce contexte, que nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de complexes organométalliques assez représentative de lanthanides et d'actinides trivalents, des éléments f trivalents essentiellement. L'objectif principal de notre travail est de comprendre les facteurs électroniques et/ou stériques pouvant avoir des effets sur la différenciation Ln(III)/An(III). Nous mettons en œuvre pour cela, des calculs DFT (Density Functional Theory) relativistes dans le cadre de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA). En effet, les méthodes DFT constituent de nos jours, une bonne alternative aux théories de Hartree-Fock et post-Hartree-Fock qui sont beaucoup plus coûteuses en temps de calcul. Nous avons utilisé le code ADF (Amsterdam Density Functional) qui est bien adapté au traitement de gros systèmes organométalliques. L'analyse de la structure électronique et moléculaire de composés dont la structure cristalline est connue, nous permettra de valider notre approche théorique. Nous examinerons tout

particulièrement le rôle des orbitales 4f de lanthanides(III) et 5f d'actinide(III) dans la covalence des liaisons métal-ligand mises en jeu.

Outre une introduction générale, ce mémoire contient quatre chapitres ; le premier chapitre est constitué de deux parties. La première partie porte sur un bref rappel sur la chimie de coordination des éléments Lanthanides et Actinides trivalent avec quelques unes de leurs propriétés chimiques. Nous aborderons ensuite quelques aspects connus de la différenciation Lanthanides(III)/Actinides(III) avec des exemples expérimentaux.

La deuxième partie de ce premier chapitre, est présenté succinct sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa formulation relativités dans le cadre de l'Approximation Relativiste d'Ordre Zéro (ZORA).

L'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de notre travail de recherche est présentés dans les trois chapitres : le deuxième, le troisième et le quatrième.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude d'une famille de complexes trivalent de forme sandwich bis(cyclooctatétraényle) et de formule générale $[\text{MCOT}_2]^-$ ($\text{M}^{+3} = \text{An}$ et Ln ; $\text{COT}^{-2} = \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8^{-2}$).

Le troisième chapitre est consacré quant à lui, à l'étude de complexes $\text{X}_3\text{M-L}$ ($\text{M}^{+3} = \text{An}$ et Ln ; $\text{X} = \text{halogène}$; $\text{L} = \text{NH}_3, \text{CO}, \text{CN}^-, \text{NCMe}, \text{pyrazine}$ et pyridine). Cette famille de composés présente un intérêt particulier du fait de la similitude avec les complexes expérimentales de forme Cp_3ML ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$).

Le quatrième chapitre est consacré aux composés demi-sandwich monocyclooctatétraényle $[\text{COTM}^{\text{III}}\text{L}]^+$ ($\text{M}^{+3} = \text{An}$ et Ln ; $\text{L} = \text{base de Lewis}$). Nous étudions le rôle sélectif des ligands poly-azotées à savoir celui de la bipyridine et de la terpyridine.

Les conclusions de ce travail et les perspectives attendues seront ensuite présentées.

Chapitre -I-

-I-

**Lanthanides et Actinides trivalents ;
rappels de chimie de coordination et
moléculaire.**

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

I.1.Introduction :

Les Actinides et les Lanthanides sont deux séries d'éléments occupant le bloc f au sein de la classification périodique de Mendeleïev. Ils possèdent des propriétés physico-chimiques très proches [1].

Les études concernant les complexes contenant ces éléments f a connue ces dernières années beaucoup d'intérêt soit au niveau expérimentales que théoriques, malgré les difficultés inhérentes à leur manipulation expérimentale [2-5], alors que le domaine théorique [6-10] avec le développement qui a connu ces dernières années [voir les références de chapitre II] a pu aider les chercheur pour bien étudier les complexes contenant des éléments f.

Dans cette première partie nous allons tout d'abord rappeler quelques données et propriétés fondamentales des actinides et des lanthanides et ensuite de quelques propriétés des ces éléments dans leur états oxydation +3. Nous terminons cette partie par une dernière section sur le problème de la différenciation des Lanthanides(III)/Actinides(III) sur un plan expérimentale et théorique.

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

I.2. Les Lanthanides (Ln) et les Actinides (An) :

Les éléments f regroupent deux familles dans la classification périodique : les lanthanides et les actinides [11], Ces deux familles sont représentées en dehors de tableau périodique selon les règles émise par l'IUPAC, tableau.

Le nom de lanthanide provient de celui du premier membre de la série, le **Lanthane**, ainsi que le nom d'actinide découle du l'**Actinium** [12]. Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc f, sont représentés en vert dans le tableau périodique. Pour les Actinides, selon le concept d'actinide apporté par *G.T. Seaborg* (Pris Nobel 1951) [13], la série des actinides sont les 15 éléments de la deuxième période du bloc f, sont représentées en bleu dans le même tableau.

Les lanthanides ont été principalement découverts au 19^{ème} siècle et les actinides au 20^{ème} siècle, à l'exception de l'uranium et du thorium mis en évidence au début du 19^{ème} siècle [14-15]. Ils ont été classés en famille à partir de 1940 grâce aux travaux de *G.T. Seaborg* et al [13] pour les Actinides, et grâce aux travaux de *Moseley* et *Bohr* pour les Lanthanides [16], pour plus d'histoire voir les référence [11,17].

Tableau périodique indiquant les éléments lanthanides et actinides.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 S	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

Lanthanides

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Actinides

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

I.2.1. Propriétés fondamentales :

Nous allons tout d'abord rappeler quelques données fondamentales sur les actinides et les lanthanides en concentrant sur leurs configurations électroniques, l'état d'oxydation, et une représentation des orbitales f. Ensuite nous présentons quelques propriétés des ions Lanthanides(III) et Actinides(III), le nombre de coordination et leurs rayons ioniques .

I.2.1.1 Configuration électronique :

Chacune de ces deux séries est construite par le remplissage progressif des orbitales f .Il s'agit de **4f** pour la série des lanthanides, et **5f** pour les actinides, pour tous les éléments An/Ln, les configurations électroniques ainsi que leurs noms, le symbole de chaque atome et le numéro atomique correspondant sont représentées dans le tableau 1 (voir l'annexe C), les deux atomes Xe et Rn représentent les électrons de coeur pour les Lanthanides et les Actinides respectivement.

I.2.1.2 Degré d'oxydation :

Le degré d'oxydation le plus stable pour tous les lanthanides est le degré (III) (tableau 2, annexe C). Cependant, certains lanthanides comme le samarium, l'euprimum et l'ytterbium peuvent exister à l'état d'oxydation (II). On notera aussi la possibilité d'un état (IV) dans le cas du cérium, du praséodyme et du terbium [11,16].

Pour les actinides, les degrés d'oxydation s'échelonnent de (II) à (VII), mais le degré (III) est le plus stable de l'américium au ménélevium [18]. En effet, le degré d'oxydation le plus stable de l'uranium est +6. Le degré +4 est également stable, par contre, la chimie de coordination de l'ion U^{+3} est plus délicate, car il est peu stable [19,20]. Np et Pu présentent des degrés d'oxydation stables +5 et +4 [18].

I.2.1.3. les Orbitales f :

Il existe 7 orbitales f de symétrie cubique: f_x , f_y , f_z , f_{xyz} , f_{z^2x} , f_{z^2y} , f_{z^3} . On peut donc au maximum y placer $7 \times 2 = 14$ électrons appariés. Les différents 7 orbitales sont présentées dans la figure 1.

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

I.2.2. Propriétés des ions Lanthanides(III) et Actinides(III):

Le degré d'oxydation +III prédomine pour toute la série des lanthanides (tableau 2) (à partir de l'américium pour les actinides à l'exception de nobélium (No)) car les éléments 4f perdent facilement 3 électrons pour donner des ions lanthanides trivalents et ça se résulte par la perte d'un électron 4f ou 5d et des deux électrons 6s, et pour les actinides provient de la perte de deux électrons externes 7s et d'un électron 6d ou de 5f. C'est ions lanthanides trivalents notés **Ln(III)** et les Actinides notés **An(III)** ou bien **Ln⁺³** et **An⁺³**. pour la configuration électronique des An(III)/Ln(III) voir le tableau 3 (Annexe C).

I.2.2.1. Le nombre de coordination (CN) :

Pour les Lanthanides(III) généralement les nombres de coordination les plus fréquents se varient entre 6 et 12 mais des valeurs de 2 à 4 ont déjà été observées à l'état solide [14,15]. Très souvent, une décroissance globale du nombre de coordination est observée le long de la série (NC ~ 10 pour La³⁺, NC ~ 8 pour Lu³⁺) [3]. Ceci est associé à une décroissance régulière du rayon ionique (figure 3). Les lanthanides (III) de numéro atomique faible ont un nombre de coordination plus grand que les lanthanides plus lourds [3]. Dans le cas des actinides, le nombre de coordination varie de huit (8) pour les lourds à neuf (9) pour les plus légers.

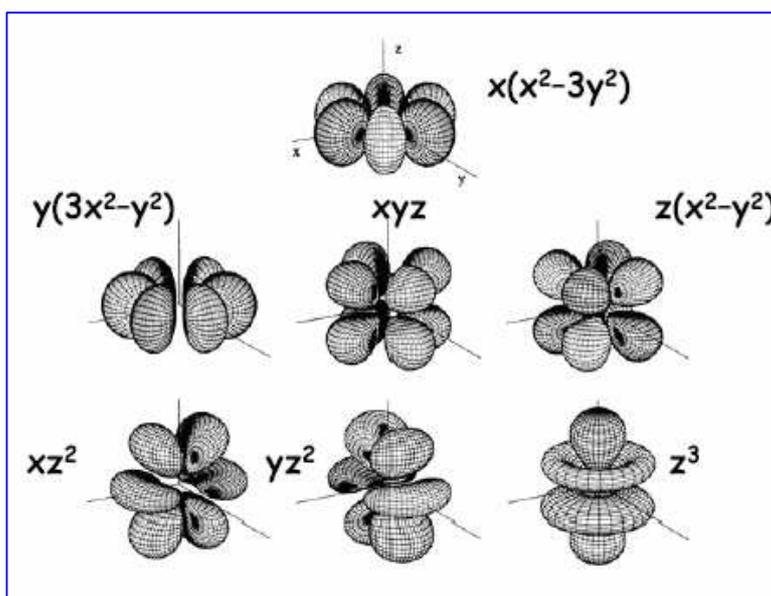


Figure 1: représentation des orbitales f [21].

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

I.2.2.2. Le rayon ionique :

Les deux familles Ln(III) et An(III) présentent des rayons ioniques similaires qui varient entre 0,8 Å et 1,1 Å, pour un nombre de coordination de 6 (figure 2). La figure indique que les rayons ioniques diminuent au long de la série des lanthanides et des Actinides .

Donc la taille des ions n'est pas un paramètre permettant de discriminer les deux familles d'éléments f.

I.3. La différenciation Ln(III)/An(III) :

La discrimination des actinides trivalents(An(III)) des lanthanides trivalents (Ln(III)) est l'un des problèmes les plus provocants dans la science de séparation, pour ses applications ,particulièrement dans la gestion des déchets nucléaire [22-25] .

Cette séparation est difficile car :

- les deux séries d'éléments **4f** et **5f** ont des propriétés physico-chimiques similaires [1].
- leur haut hydrophilicité qui mène à une concurrence entre tous les ligands extractants choisis et les molécules d'eau, (au niveau expérimentale) [26].

A cause de ce problème beaucoup d'études expérimentales et théoriques ont été orientées vers deux axes fondamentaux :

- La connaissance précise de la nature de la liaison (ionique/covalent) entre le métal (An et Ln) et le ligand.
- Le rôle respectif des électrons **4f** et **5f**.

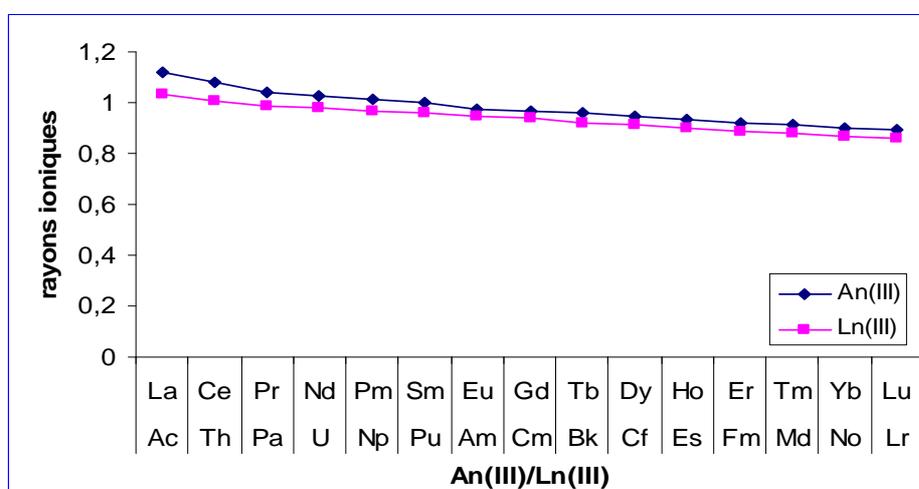


Figure 2: Rayons ioniques (en Å) des ions lanthanides(III) et actinides(III) pour un nombre de coordination CN=6 [1].

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

I.3.1. Ln(III)/An(III) différenciation ; de l'expérience à la théorie :

Selon la classification de Pearson [3,26,27], des acides et des bases durs et mous (H.S.A.B), les ions des actinides et des lanthanides au degré d'oxydation (III) sont des acides durs. Le principe H.S.A.B indique que les acides durs interagissent plus fortement avec les bases dures [26,27], donc les actinides (III) et les lanthanides (III) auront une forte affinité pour les bases dures. Cependant, les actinides sont plus mous que les lanthanides, et ont une capacité à établir des liaisons avec un faible pourcentage de covalence avec des ligands possédant des atomes mous tels que le soufre, le phosphore et les azotes aromatiques.

Cette faible différence entre ces deux familles est donc exploitée pour envisager les futurs extractants pour une séparation efficace des actinides et des lanthanides trivalents. Alors le problème majeur est donc de trouver des molécules (des ligands) capables de distinguer entre les deux familles d'ions M(III).

Nous présentons ici les différents types de ligands qui ont été utilisées, pour rendre cette séparation la plus facile possible. Nous appuierons sur les molécules azotées parce qu'ils ont été le sujet de nombreuses études.

I.3.1.1. Les ligands phosphorés :

Les composés phosphorés ont joué un rôle majeur dans la discrimination des deux familles. Nous citons ici quelques un à titre d'exemple :

1/-le composé organophosphonate neutre dihexyl-N,N-diéthylcarbamoylméthylphosphonate (DHDECMP) (figure 3) a donné des résultats de séparation intéressant [28].

2/- Les oxydes de phosphine ont données aussi des bonnes résultats. Autre ligands phosphorés ont été examinées expérimentalement dans plusieurs études [28-31].

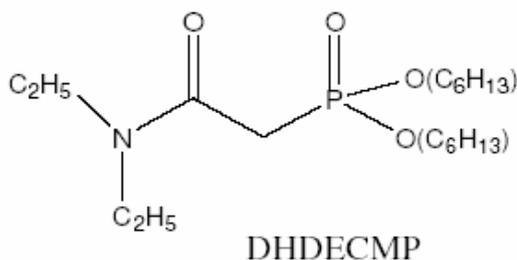


Figure 3: ligand DHDECMP [28].

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

I.3.1.2. Les ligands soufrés :

pour les ligands contenant le soufre ont été rapportés d'être plus fortement pour les complexes d'actinides(III) que les lanthanides(III) [28], cette propriété a été attribuée à une plus grande contribution covalente à la liaison métal–ligand pour les actinides, en particulier l'élément U, comme a été démontré par exemple dans l'étude théorique avec la DFT par L. Belkhir et al. [32] avec le ligand anionique : 5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate (dddt⁻), (la figure 5).

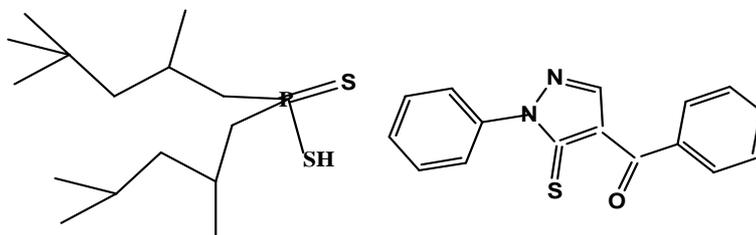


Figure 4: les ligands : cynex301 [28,30] et 4-benzoyl-2,4-dihydro-5-méthyl-2-phényl-3H-pyrazol-3-thione (bmppt) [28].

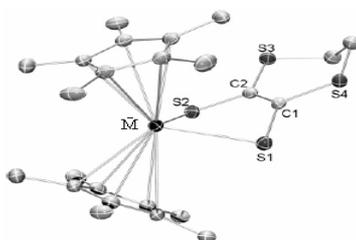


Figure 5 : le complexe anionique $[M(Cp^*)_2(dddt)]^-/M=Ce^{+3}$ et U^{+3} [32].

I.3.1.3. Les ligands azotés :

L'affinité meilleure de ces molécules pour An(III) plutôt que les ions de Ln(III) est généralement expliquée par l'interaction plus forte entre l'ion **5f** plus mou (ou moins dur) et l'atome d'azote. Un certain nombre de molécules ont été examinés pour une bonne séparation nous citons ici :

I.3.1.3.1. Les ligands tridentes :

Plusieurs de ces ligands tridentes (la figure 6) ont été examinés et appariés d'être plus efficace même plus que les molécules phosphorés et soufrés.

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

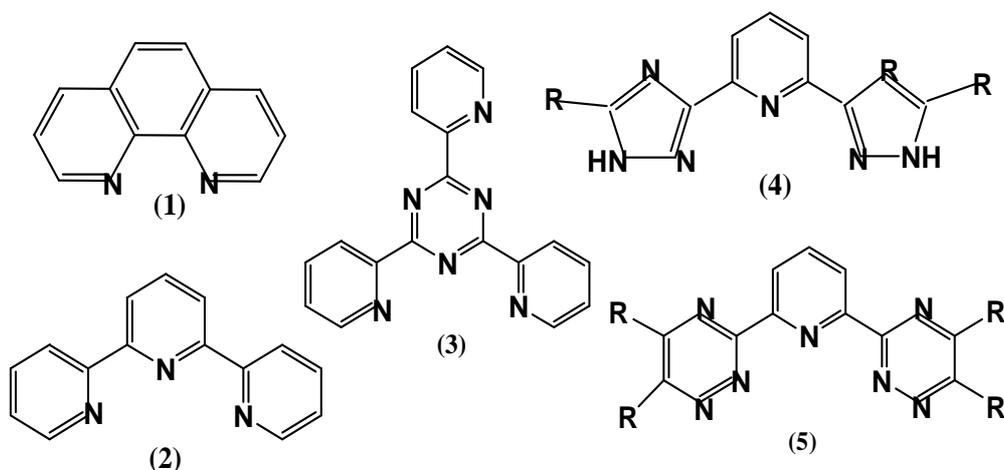


Figure 6: présentation de quelques ligands azotés tridentés.

1- La 1,10-ortho-phénanthroline.

2- La 2,2' : 6', 2''-terpyridine : Cette molécule a été largement étudiée soit expérimentalement [33-37], ou théoriquement [38,39].

3- La 2, 4,6-tri-(pyridine-2-yl)-1, 3,5-triazine (TPTZ). [40].

4- 2,6-bis-(5,6-dialkyl-1, 2,4-triazol-3-yl) pyridine.

5- La famille des 2,6- bis-(5, 6 -dialkyl-1 ,2 ,4-triazine-3-yl)-pyridine (BTP) ont été le sujet de plusieurs études expérimentales [34,41-43], et théoriques [38, 39,26].

I.3.1.3.2. Les ligands podants :

Nous représentons ici deux familles de ces ligands :

a- la famille du tripodes :

Les ligands tpa (tris(2-pyridylméthyl)amine) et tpza (tris(2-pyrazinylméthyl)amine) (dans la figure 7 sont 6 et 7 respectivement) se sont des ligands tétradentes qui ont été étudiés expérimentalement [28, 41, 44].

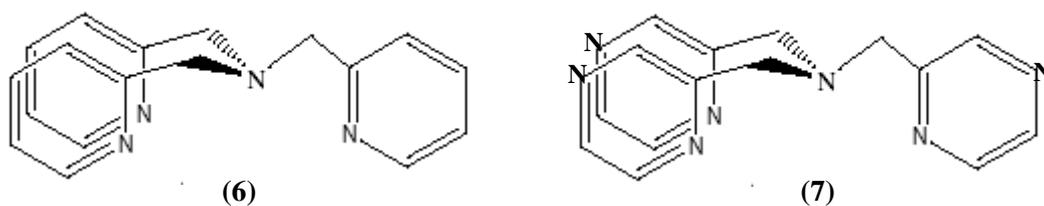


Figure 7: ligands TPA et TPZA.

Références:

- [1] Shannon, R. D. Acta Cryst. 32, (1976), 751.
- [2] R.G. Haire, Journal of Alloys and Compounds (2007).
- [3] Aline NONAT, thèse de doctorat; complexes de lanthanides(III) pour développement de nouvelles sondes magnétiques et luminescentes , université Joseph Fourier-Grenoble1, France (2007) .
- [4] Isabelle BONHOURE, thèse de doctorat; structure moléculaire et électronique des hexacyanoferrates d'actinides, université de Paris-Sud, (2000).
- [5] Thierry LE BORGNE ; thèse de doctorat; complexes heterobimetalliques de l'uranium synthèse, structure et propriétés magnétiques ; université de Paris-Sud ,(2000).
- [6] B. Johansson, S. Li, Journal of Alloys and Compounds. (2007).
- [7] E. Barnea, M.S. Eisen, Coordination Chemistry Reviews 250, (2006), 855.
- [8] N.M. Edelstein, Journal of Alloys and Compounds 223, (1995), 197.
- [9] M. Pepper, B. C. Bursten, Chem. Rev. 91, (1991), 719.
- [10] M.Dolg, Lanthanides and Actinides.
- [11] N. Kaltsoyannis and P. Scott, *The f elements*, Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [12] Gilles LETURCQ ; thèse de doctorat; Altération et comportement à long terme de différentes classes de matériaux innovants pour le confinement des radionucléides à vie longue ; université de Toulouse, (1998).
- [13] G.T. Seaborg; Chem. Engg. News. 23, (1945), 2190.
- [14] chimie organométallique par Didier ASTRUC, ED : EDP science, (2000).
- [15] Physico-chimie inorganique par S.F.A.Kattle, ED : De Boeck Université, (1999).
- [16] Lanthanide and Actinide Chemistry, S. Cotton John Wiley & Sons, Ltd, (2006).
- [17] Philippe CORDIER et Marcel BOUVET, Lanthanides, Actinides, et Imagerie par Résonance Magnétique, (2005).
- [18] Pierre Vitorge. Chimie des actinides.
- [19] Dalton Trans., (2006), 2501.
- [20] W.J. Evans, S.A. Kozimor, Coordination Chemistry Reviews 250, (2006), 911.
- [21] MSc, f-Elements, Prof. J.-C. Bünzli, (2006).
- [22] T.Mehdoui, J.C. Berthet, P. Thuéry, M.Ephritikhine Dalton Trans, (2005), 1263.

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

- [23] T. Mehdoui, J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004), 1996.
- [24] S.M. Cendrowski-Guillaume et al., *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 209.
- [25] J.C. Berthet, M. Ephritikhine, *Coordination Chemistry Reviews* , (1998) ,83.
- [26] P.Maldivi, L.Petit, C.Adamo, V.Vetere, *C. R. Chimie*; (2007).
- [27] Laurence PETIT, thèse de doctorat, étude théorique de complexes d'éléments f Trivalents pour le retraitement des déchets nucléaires, l'Université Joseph Fourier de Grenoble, (2007).
- [28] Florence BRAVARD, thèse de doctorat de l'université Joseph, Complexation des cations lanthanides trivalents par des ligands azotés et oxygénés : études physico - chimiques de l'association et de la sélectivité en solution.
- [29] J.-C. Berthet; M.Nierlich, M Ephritikhine, *Polyhedron* 22, (2003) ,3475.
- [30] C. Hill, C. Madic, P. Baron, M. Ozawa, Y. Tanaka, *Journal of Alloys and Compounds*, (1998), 159.
- [31] J. C. Berthet, M. Nierlich and M. Ephritikhine, *Polyhedron*, 22,(2003), 3475.
- [32] M. Roger, L. Belkhir, P. Thuéry T., Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine , M. Ephritikhine, *Organometallics*, 24, (2005), 4940.
- [33] J. C. Berthet, C. Rivière, Y. Miquel, M. Nierlich, C. Madic and M.Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002), 1439.
- [34] J. C. Berthet, Y. Miquel, P. B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuéry, C.Madic and M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, (2002), 3265.
- [35] J. C. Berthet, M. Nierlich, Y. Miquel, C.Madic and M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, (2005), 369.
- [36] A. Messimeri, C.Papadimitriou, C.P. Raptopoulou, A.Escuer, S.P. Perlepes, A.K. Boudalis, *Inorganic Chemistry Communications* ,10, (2007) 800.
- [37] Christelle RIVIERE ; thèse de doctorat ; étude de la sélectivité de molécules extractantes polyazotées dans la complexation des actinides(III) et des lanthanides(III) en solution dans la pyridine anhydre ;université de Paris-Sud ,(2000).
- [38] D.Guillaumont, *J. Phys. Chem. A*.108, (2004), 6893.
- [39] D.Guillaumont, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*.771, (2006), 105.

Chapitre I

Lanthanides et Actinides trivalent ; rappels de chimie de coordination et moléculaire

- [40] P.Y. Cordier , C. Hill , P. Baron , C. Madic , M.J. Hudson , J.O. Liljenzin. *Journal of Alloys and Compounds* , (1998), 738.
- [41] M.A. Denecke , P. J. Panak , F. Burdet , M. Weigl , A. Geist , R. Klenze , M. Mazzanti , K. Gompper , C. R. Chimie , (2007), 1.
- [42] S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg Chem*, 21, (2004), 6745.
- [43] Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F. *Solvent extr. Ion exch* 17, (1999), 23.
- [44] R. Wietzke, M. Mazzanti, J. M. Latour and J. Pécaut, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000), 4167.
- [45] Fabien RENAUD ; thèse de doctorat ; Etudes de complexes de terres rares avec des ligands tridentés et des ligands podands nonadentés ; université de Genève (2000).
- [46] B. E. Bursten , R. J. Strittmatter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30, (1991), 1069.
- [47] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *Chem. Commun.* (1998), 1665.
- [48] N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.* 32, (2003), 9.
- [49] N. Kaltsoyannis, *Journal of Alloys and Compounds*, (1998), 859.
- [50] M. Mazzanti, R. L. Wietzke, J. Pecaut, J. M. Latour, P. Maldivi , M. Remy, *Inorg. Chem.* 41, (2002), 2389.

Chapitre -I-

-II-

Aspects Théorique et Méthodologique

II.1.Introduction :

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais ‘Density Functional Theory’, est devenue l'une des méthodes les plus utilisées (la figure 1) pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [1-3].

La DFT n'est pas seulement une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, elle est complètement différente [4-10], elle est devenue assez rapidement très compétitive comparée aux méthodes ab initio plus traditionnelles de type Hartree-Fock et post-Hartree-Fock [1]. Ces méthodes HF malgré une précision quantitative meilleure, elles sont connues d'être très coûteuses en temps de calculs CPU et en mémoire. De plus, elles ne sont applicables que sur des systèmes petits. Contrairement aux méthodes HF, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). Grâce à son utilisation dans l'étude théorique de gros complexes inorganique et organométallique, elle devenue l'outil principal des quanto-chimistes et des théoriciens en général [11-13].

Dans cette partie, après un bref historique sur les développements de la théorie fonctionnelle de densité, nous présentons les principes de cette méthode en appuyant sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn et les équations de Kohn et Sham , Puis nous présentons les différentes fonctionnelles couramment utilisées et leurs propriétés. Enfin, nous évoquerons succinctement les succès et les limites de cette méthode. comme c'était l'objectif de ce travail l'étude des complexes organométalliques d'actinides et des lanthanides dont les effets relativistes jouent un rôle très importants (voir l'annexe A), donc l'inclusion de ces effets dans la méthode de calcul utiliser est obligatoire, alors c'est la DFT dans son cadre relativiste qui sera détaillée par la suite dans une deuxième session, en effet on s'intéresse à l'une de ces approximations appelée l'Approximation Relativiste d'Ordre Zéro (ZORA).

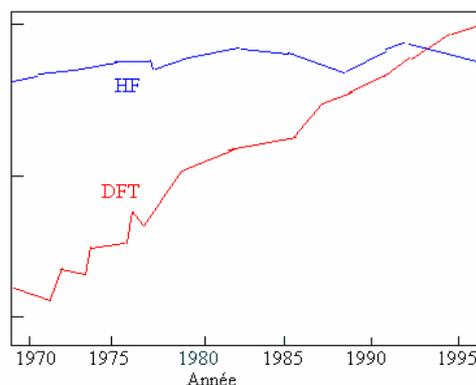


Figure 1 [14].

II.2. La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

II.2.1 Aperçu historique :

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\mathbf{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde ψ .

Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent *L. H. Thomas* et *E. Fermi* en 1927 [1]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par *P. A. Dirac* en 1930 [1] avec un terme d'échange. Un peu plus tard, en 1951 *J. C. Slater* [1] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$, fut essentiellement utilisée en physique du solide dans les années 70.

Mais la DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de *Hohenberg* et *Kohn* en 1964 [15] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Alors que le premier succès applications de DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation [1, 11-13], les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires ou a été introduite dans le code Gaussienne. Enfin nous signalons par le prix Nobel qui a été attribué à *Kohn* et à *Pople* [16-17] en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode.

II.2.2 Principes de la théorie DFT : Théorèmes de Kohn Hohenberg :

Les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* formulés en 1964 [15] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par *Thomas* et *Fermi* à la fin des années 30.

II.2.2.1 Première théorème (HK 1) :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [15]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{U} + \mathbf{V} = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$$

Où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Hohenberg et *Kohn* ont montré que le potentiel extérieur V_{ext} est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

II.2.2.2 Deuxième théorème (HK 2) :

Dans le deuxième théorème, *Hohenberg* et *Kohn* ont montrées que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$ est connue.

Alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

II.2.3. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et *Sham* ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de *Hohenberg* et *Kohn* afin de calculer l'énergie cinétique d'une manière rigoureuse.

La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée par :

$$T_S[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \Delta | \psi_i \rangle$$

ψ_i et n_i sont respectivement les spinorbitales et leur nombre d'occupation.

Kohn et *Sham* ont réécrit la fonctionnelle de *Hohenberg* et *Kohn* donnée par l'expression :

$$E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]$$

Ou :

$V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie potentielle de répulsion électronique et $T[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie cinétique.

En faisant apparaître un terme d'échange corrélation en fonction de $T_S[\rho(\mathbf{r})]$, soit:

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

$J[\rho(\mathbf{r})]$ est l' énergie coulombienne classique de répulsion électronique, donnée par:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Donc l' énergie totale du système $E[\rho(\mathbf{r})]$ devient:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

Avec:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = [T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]] + [V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]]$$

Cette équation contient en particulier la différence en énergie cinétique des systèmes en interaction et sans interaction.

La dérivée de la fonctionnelle de l' énergie d' échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ donne le potentiel d' échange et de corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$.

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Les calculs aboutissent à un système à N équations monoélectroniques semblables aux équations de Hartree-Fock appelées équations de Kohn et Sham suivantes:

$$h_{eff}^{KS} = \left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, i = 1 \dots \dots N$$

h_{eff}^{KS} est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, qui est défini par:

$$h_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r)$$

$V_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local donné par:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

La résolution de ces équations se fait d' une manière itérative selon un processus SCF (Self Consistent Field) [18] et aboutit à la connaissance de l' énergie électronique totale du système.

La résolution des équations de Kohn et Sham permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement.

II.2.4. Les différentes approximations :

Comme c'est le problème de la fonction de corrélation et d'Exchange reste toujours délicat l'utilisation des approximations est toujours demandable et pour cela des nouvelles approximations ont été trouvées avec la DFT. D'après *Ziegler* les fonctionnels d'énergie d'échange-corrélation ont été classifiés en trois générations.

- **LDA ou approximation de la densité locale :**

L'approximation de la densité locale LDA (de l'anglais Local Density Approximation) proposée par *Kohn et Sham*, en 1965 [19] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. L'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int_{xc} \epsilon(\rho) dr$$

Où $\epsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation. Par ailleurs, si l'on partageons l'énergie d'échange et de corrélation en deux (énergie d'échange ϵ_x et énergie de corrélation ϵ_c) telle que : $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par *Dirac* [1] comme approximation de ϵ_x :

$$K_D[\rho(r)]\epsilon_x = \int \rho(r)^{4/3} dr, \text{ avec } \epsilon_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par *Vosko, Wilk et Nusair* en 1980 [20]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par *Ceperley et Alder*, pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de

fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient. Alors que Le X α une approximation, déjà citée, entre dans cette catégorie, depuis la corrélation est rapproché par un pourcentage donné de l'énergie d'échange [1].

- **GGA ou approximation des gradients généralisée :**

Cette deuxième génération de fonctionnelle introduit donc une information sur le gradient de la densité. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (**GGA**).

Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [21]. Pour la corrélation, on a les fonctionnelles de Perdew (P86) [22], de Lee, Yang et Parr (LYP) [23] et de Perdew et Wang (PW91) [24, 1].

La troisième génération des fonctionnels d'énergie d'échange-corrélation est la génération des fonctionnels « au delà du GGA ». Les plus importants est les fonctionnels hybrides.

Les fonctionnels hybrides sont des fonctionnels d'énergie qui contiennent les deux types : l'échange de DFT (c-à-d. une pièce de LDA et une pièce de GGA) et un type de Hartree-Fock d'échange calculé à partir des orbitales. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et

des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF, la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous le nom B3LYP [1, 25].

Pour nos calculs on a utilisé les deux fonctionnels GGA : BP86 (Becke (B88) Perdew (P86)) et la PW91 (Perdew Wang 91).

II.2.5. Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques [26].

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...), nous citons ici à titre d'exemple la revue de *H. Chermette* pour plus de détails [11].

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits [27].

Références:

- [1] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem.* 762, (2006),
- [2] C. Adamo et al, *Journal of Molecular Structure, Theochem*, 493, (1999), 145.
- [3] Chris-Kriton.Skylaris, thèse de doctorat, The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry, Université de Cambridge, (1999).
- [4] The ABC of DFT, Kieron Burke and friends, (2003).
- [5] Ed. Baerends et al, *Chemical Physics Letters* .265, (1997), 481.
- [6] I. Ciofini et al, *Chemical Physics* 309, (2005), 67.
- [7] P. Ziesche et al. ,*Computational Materials Science* .11 ,(1998), 122.
- [8] R .M. Nieminen, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* .4, (1999), 493.
- [9] E.V. Ludena , *Journal of Molecular Structure (Theochem)* .709 ,(2004), 25.
- [10] A. Nagy, *Chemical Physics Letters*. 411, (2005), 492-495.
- [11] H. Chermette , *Coordination Chemistry Reviews* 178-180 ,(1998), 699.
- [12] T.A. Barckholtz, B.E. Bursten: *Journal of Organometallic Chemistry* .596, (2000), 212.
- [13] M.Roger, L.Belkhiri, P.Thuéry, Thérèse.Arliגיע, M.Fourmigué, A.Boucekkine, M.Ephritikhine *Organometallics*.24, (2005), 4941.
- [14] N.Argaman, G.Makov ;*Am.J.Phys* .68 , (2000) ,69-79 .
- [15] P. Hohenberg, W.Kohn, *Phys. Rev*, 136, (1964).
- [16] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71, (1999), 1253.
- [17] J.A. Pople, *Rev. Mod. Phys.* 71, (1999), 1267.
- [18] Lotfi BELKHIRI; thèse de doctorat, Etude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) relativiste de complexes organométalliques d'actinides. Modes de liaison métal-ligands, rôle des orbitales 5f et propriétés physico-chimiques ; université Mentouri de Constantine ; (2005).
- [19] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, (1965), 1133.
- [20] S. H. Vosko, L.Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, (1980), 1200.
- [21] Becke, A. D, *Phys. Rev. A*, 38, (1988), 3098.
- [22] Perdew, J. P, *Phys. Rev. B*, 33, (1986), 8822.
- [23] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37,(1988),785.
- [24] Perdew, J. P, Burke, K; Wang, Y, *Phys. rev. B*, 54, (1996), 16533.
- [25] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, (1993), 5648.
- [26] Franck Rabilloud, thèse de doctorat, Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent, Université de Paul Sabatier Toulouse III, (2000).
- [27] M. van Faassen, K. Burke, *Chemical Physics Letters* 431, (2006), 410.

II.3. La Théorie Fonctionnelle de Densité Relativiste :

II.3.1 La DFT relativiste ?

Le champ de la chimie quantique Relativiste a connue un énorme développement pendant les deux dernières décennies, et plusieurs excellents études synoptiques se concentrant sur les effets relativistes et leur rôle dans la description précise des systèmes atomiques et moléculaires contenant les éléments lourds existent [1-4], car ces systèmes des atomes lourds ne sont pas correctement décrits dans un modèle mécanique quantique non-relativiste.

Par exemple les articles étendues des calculs relativistes dans la chimie des atomes et des molécules de Pyykkö [1, 2]. L'article écrite par Pepper et Bursten [5] dont ils parlent des méthodes relativistes. Dolg et Fuld [6, 7, 8] se sont plutôt intéressés dans nombre de leurs publications à l'application des méthodes ab initio de type pseudo-potentiel relativiste (RCP) à des complexes de lanthanides et à quelques composés d'actinides.

Cette section offre donc une vue d'ensemble très brève des méthodologies les plus populaires et les plus réussies de calculs théoriques relativistes, en appuyant sur ceux qui sont applicables dans les cas des molécules d'actinides et des lanthanides, en basant sur l'excellente revue écrite par Pepper et Bursten [5]. Ensuite dans une deuxième section nous parlerons de la l'approximation ZORA qui est disponible dans le programme ADF [10], qu'on a utilisée dans nos calculs.

II.3.2 brève aperçue des différentes méthodes de calculs théoriques relativistes :

Les calculs chimiques avec l'inclusion des effets relativistes dans les premiers regards, sont beaucoup plus chers que leurs analogues non-relativistes [11]. Cependant dans ces dernières années, beaucoup de progrès a été accompli dans le développement des algorithmes efficaces et précis pour l'inclusion des effets relativistes dans les calculs de la structure électronique [9].

En général les méthodes qui inclus les effets relativistes dans les calculs de structure électroniques moléculaires sont divisées on deux classes [5].

- La première approche est basée sur l'approximation de Pauli, qui divise les effets relativistes en différentes catégories mais ajoute seulement les termes masse-vitesse et darwin sur l'hamiltonien de Schrödinger non-relativistic, alors que le couplage spin-orbite

n'est pas explicitement inclus [5].

Des exemples de ce type d'approche sont: (pour l'abréviation de ces méthodes et autres voir le tableau 1)

- La méthode de Hückel Etendu Relativiste de Lohr et Pyykkö [5], qui a connue une très vaste utilisation.
- La Quasi-Relativiste $X\alpha$ [5], a aussi connue une très grand succès.
- les potentiels effectives de noyau de Hay–Wadt–Kahn [5], cette approche a été pratiquement exécuté dans des calculs *ab initio* de Hartree Fock (HF) , sur les complexes contenant des éléments f avec réussite [6-9].

D'autres méthodes comme : réalisations variationnelles discrètes (en anglais discrete variational) [5] de la théorie fonctionnelle de densité.

- Le deuxième type de calculs implique la solution de l'équation de Dirac. Donc dans cette approche le terme spin–orbite est traité directement.

L'approche Dirac-Fock-Slater, l'approche d'Ellis [5] et les potentiels effectives de noyau relativistes [5] de *Pitzer* sont des exemples de cette méthodologie.

II.3.3 Méthode relativiste scalaire DFT- ZORA :

L'approximation ZORA est l'un des Plusieurs formalismes qui ont été développées et qui tenir compte des effets relativistes, et parmi les approches élégantes a été trouvée d'être simple et plus efficaces que les autre. Cette approche est plus efficace et applicable pour des systèmes contenant des métaux lourds.

Tableau 1 : les approches utilisées avec leurs définitions [5].

Approche (I)	définition	Approche (II)	définition
REX	Relativistic extended	DFS	Dirac–Fock–Slater
QRSW-$X\alpha$	Hückel Quasi-relativistic scattering wave $X\alpha$	DF-OCE	Dirac–Fock–One-Centre Expansion
DV-$X\alpha$	Discrete variational $X\alpha$	LDF	Local Density Functional
ECP	Effective core potential	DS-DV	Dirac Slater- Dirac Variational
RCP	Relativistic core potential	DS-MS	Dirac Slater- Multiple Scattering
HFS	Hartree–Fock–Slater		
P-HFS	Parturbative Hartree–Fock– Slater		
QR-MS	Quasi-relativistic Multiple scattering		

L'approche quasi-relativiste (DFT-QR) a été retenue pour le programme ADF que nous avons utilisé par Snijders, Ziegler et al. [12]. Celle-ci est une description approximative des équations exactes à quatre composantes de Dirac-Kohn-Sham [11]. Cette approche DFT-QR intègre aux équations non relativistes de Kohn-Sham les trois principales corrections relativistes, à savoir les termes masse-vitesse, de Darwin et de couplage spin-orbite et lorsque on néglige le couplage spin-orbite on se place dans le cadre de l'approximation relativiste dite scalaire (scalar relativistic approximation).

C'est ce que nous avons considéré pour l'ensemble de nos calculs d'optimisation des géométries moléculaires.

Dans le programme ADF le terme négligé de couplage spin-orbite peut être réintroduit seul dans un calcul 'single point'.

L'approximation SR-ZORA (Scalar Relativistic - Zeroth Order Regular Approximation) a été introduite dans le programme ADF par Baerends et Van Lenthe [12].

L'Hamiltonien effectif ZORA [12, 13] ne prend en compte que les termes des effets relativistes scalaires, qui sont la variation de la masse avec la vitesse et le terme de Darwin :

$$H^{ZORA} = V + \vec{\sigma} \cdot \vec{P} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{P} = V + \vec{P} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{P} + \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot (\vec{P} V \vec{P})$$

L'équation ZORA aux valeurs propres s'écrit alors :

$$H^{ZORA} \Phi^{ZORA} = \left(V + \vec{\sigma} \cdot \vec{P} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{P} \right) \Phi^{ZORA} = E^{ZORA} \Phi^{ZORA}$$

Références:

- [1] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 88, (1988), 563.
- [2] P. Pyykkö, L.L.Lohr, *Inorganic Chemistry*.20, (1981), 1950.
- [3] Á. Nagy, *Physics Reports* 298 (1998) 1.
- [4] Engelbertus Maria van Wezenbeek, thèse de doctorat, relativistic effects in atoms and uranium compounds, université Vrije d'Amsterdam, pays bas, (1992).
- [5] M. Pepper, B. E. Bursten, *Chem. Rev.* 91, (1991), 719.
- [6] M. Dolg, P. Fulde, *Chem. Eur. J.* (1998), 4, 200.
- [7] Michael Dolg Effective core potentials, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, pp. 479-508, (2000).
- [8] X. Cao, M. Dolg, *Coordination Chemistry Reviews* 250, (2006), 900.
- [9] M.Reiher ,B.Heß, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*.3, (2000).
- [10] ADF2006.01, SCM, *Theoretical Chemistry*, Vrije University, Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>.
- [11] E. Engel, R.M. Dreizler, *Topics Current. Chem.* 181, (1996), 1.
- [12] Lotfi BELKHIRI; thèse de doctorat, Etude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) relativiste de complexes organométalliques d'actinides. Modes de liaison métal-ligands, rôle des orbitales 5f et propriétés physico-chimiques ; université Mentouri de Constantine ; (2005).
- [13] E. Van Lenthe, thèse de doctorat, the zora equation, Université Vrije d'Amsterdam, Netherlands, (1996).

Chapitre -II-

Etude des complexes bis(cyclooctatétraényle)
trivalent de forme sandwich $[(\text{COT})_2\text{M}]^-$ ($\text{M} =$
 Ln^{+3} et An^{+3} , $\text{COT}^{-2} = \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8^{-2}$).

II.1. Introduction :

Parmi les composés organométalliques des lanthanides et d'actinides les plus connus, ceux de forme sandwich $(C_8H_8)_2An$ sont particulièrement uniques suscitant ces dernières années de nombreuses études expérimentale et théorique [1-2]. L'Uranocene (figure 1) est le premier des complexes sandwich d'actinides à être synthétisé en 1968 par Streitwieser et Müller-Westerhoff [3]. Sa découverte a été prédite théoriquement par R. Dieter Fischer en 1963, donc cinq années auparavant [4].

Cette remarquable découverte de l'uranocene a été un tournant décisif dans la synthèse organométallique d'actinides et de nombreux complexes d'actinocène $(COT)_2An$ ($An^{+4} = Pa, Np, Th$ et Pu , $COT^{-2} = C_8H_8^{-2}$) ont été obtenus [5].

Tous ces composés sandwich se distinguent par la symétrie parfaite D_{8h} de leur édifice moléculaire représentée sur la figure 1.

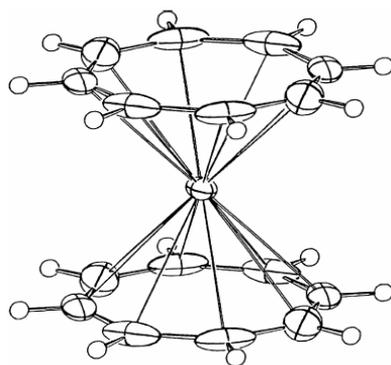


Figure 1 : ORTEP d'uranocene COT_2U^{IV} [6].

Dans le cas de leurs analogues nommées les Lanthanocènes $Ln(COT)_2$, seul le complexe Cérocène anionique $[(COT)_2Ce^{III}]^-$ a été en effet isolé [7], et montre un ion trivalent $Ce(III)$ pris en étau entre deux ligands $C_8H_8^{-1.5}$.

Plusieurs études théoriques ont été menées afin de comprendre leur mode de liaisons métal-COT et la nature des interactions covalente et/ou ionique mises en jeu [7-11]. Dans le cas des Lanthanocènes $(COT)_2Ln$, toutes les études s'accordent sur le fait que les liaisons Ln-COT sont plutôt à caractère ionique prédominant.

Ceux des complexes neutres d'actinocènes $(COT)_2An^{IV}$ au contraire, manifestent un caractère covalent plus prononcé notamment chez l'uranocène $(COT)_2U$ avec une contribution majoritaire des orbitales 5f d'uranium.

D'autres uranocènes substitués $(RCOT)_2U^{IV}$ ($RCOT = C_8H_7-R$) représentés sur la figure 2, ont été préparés par A. Streitwieser et al [13,14], alors que ceux des analogues de lanthanides sont plutôt rares.

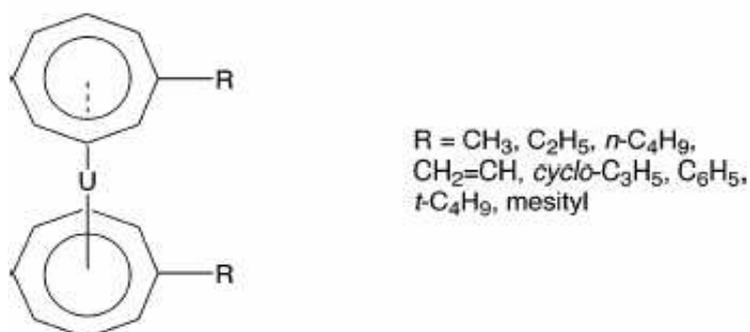


Figure 2 : exemple de complexes d'uranocene $(RCOT)_2U^{IV}$ substitués [13].

L'intérêt de ces composés dérivés, réside dans le fait qu'ils permettent d'accéder à l'état d'oxydation trivalent de lanthanides et d'actinide (Ln^{III}/An^{III}) avec des structures suffisamment stables pour être isolées. Depuis l'année 1991, des expérimentateurs, tels que T. R. Bousie et al. [15], ont pu obtenir ce type de complexes d'uranium(+3) trivalent dont ceux de formule générale $[K(diglyme)][(C_8H_7CH_3)_2U]$ représenté sur la figure 3 avec le ligand $TBS = ^tBuMe_2Si$. Karraker et Stone [16] ont pu synthétiser quant à eux, des complexes dérivés de $Np(III)$ et $Pu(III)$.

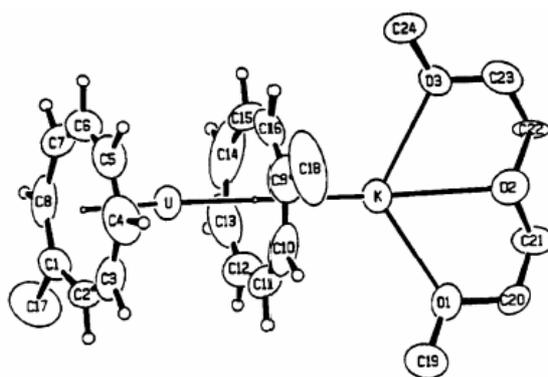


Figure 3 : ORTEP de $[K(diglyme)][(C_8H_7CH_3)_2U(III)]$ [13].

J. S Parry et al. [17], ont préparé des complexes analogues du thorium et d'uranium (+3) de formules $[K(DME)_2][(COT(TBS)_2)_2Th]$ et $[K(DME)_2][(COT(TBS)_2)_2U]$ que nous représentons sur la figure 4.

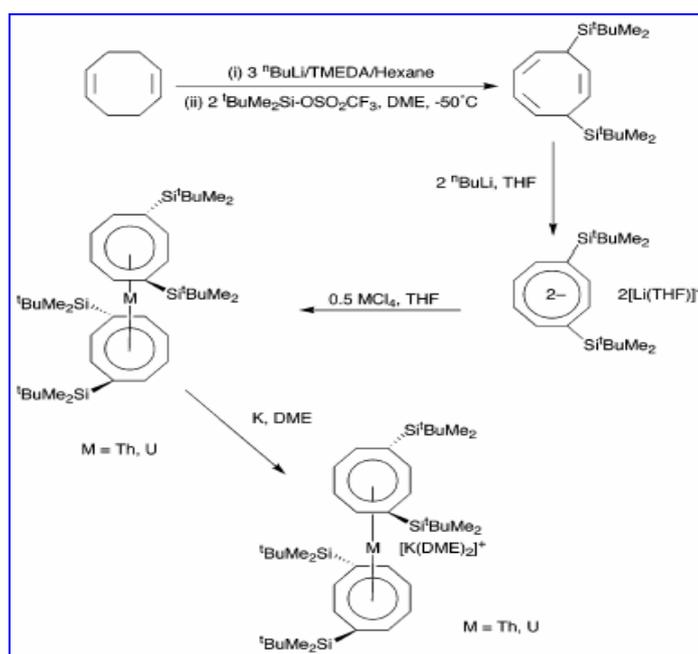


Figure 4 : synthèse des complexes anioniques $[K(DME)_2][[(COT(TBS)_2)_2An]^-]$ [17].

Pour leurs analogues Lanthanocènes (III) trivalent, Hodgson et al. [18-19] ont publié en 1973 leurs travaux concernant la préparation des complexes de lanthanide(III) de formule $K[Ln(C_8H_8)_2]$ ($Ln^{+3} = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$). P. Poremba et al. [20] ont préparé à leur tour, les composés anioniques $[Li(THF)_4][Ln\{1,4-(Me_3Si)_2C_8H_6\}_2]$ ($Ln = Y, Ce, Pr, Nd, Sm$) dont la structure est représentée sur la figure 5. D'autres complexes analogues tels que ceux de formules $[PPN][Sm\{1,4-(Me_3Si)_2C_8H_6\}_2]$ et $[K(THF)_3][Ln\{1,3,6-(Me_3Si)_3C_8H_5\}_2]$ ($Ln^{+3} = Ce, Tb$) ont été synthétisés par U. Kilimann et al. [21].

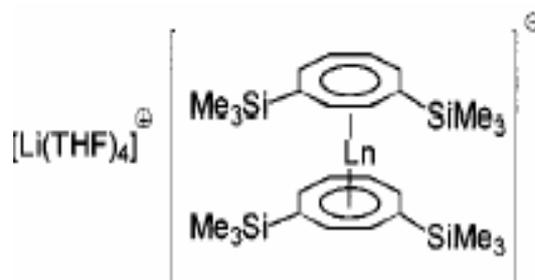


Figure 5 : $[Li(THF)_4][Ln\{1,4-(Me_3Si)_2C_8H_6\}_2]^-$ [20].

Ces composés sandwich anioniques sont aussi de symétrie D_{8h} et contrairement à leurs analogues neutres, très peu d'études théoriques leur ont été consacrés. Nous signalons les travaux remarquables de M. Dolg et al. [10] entrepris en 1997 sur la série $[COT_2Ln]^-$ pour les éléments lanthanides $Ln = Ce, Nd, Tb$ et Yb . Ses travaux ont pu confirmer le caractère

ionique prédominant des liaisons Ln^{III} -COT.

Nous nous sommes donc intéressés à cette famille de composés sandwich trivalent dans le contexte de la différenciation Ln(III)/An(III) afin d'identifier les facteurs ionique et/ou covalent pouvant avoir des effets sur la séparation de ses radioéléments. En effet, les ligands cyclooctatétrène, contrairement aux autres ligands extractifs et sélectifs, n'ont pas été étudiés dans ce contexte.

II.2. Présentation générale des complexes $[COT_2M]^-$:

II.2.1. Le ligand cyclooctatétrène COT^{2-} :

Comme le montre la figure 6, le cyclooctatétrène COT^{2-} est un ligand formé par réduction du cyclooctatétrène [13]. Il devient alors plan et peut se coordiner à un métal actinide ou lanthanide ayant un rayon ionique important selon un mode de liaison octahapto η^8 - $C_8H_8^{2-}$ comme illustré sur la figure 7. Considéré comme donneur tétradentate à 4 paires d'électron π , 10 selon la règle d'aromaticité de Huckel de $4n+2$.

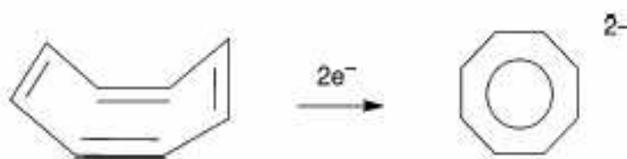


Figure 6: structure du ligand di-anionique $COT^{2-} = (C_8H_8)^{2-}$

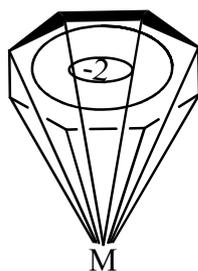


Figure 7 : mode de coordination η^8 du ligand $C_8H_8^{2-}$.

Pour mieux comprendre ce mode de coordination unique du ligand $C_8H_8^{2-}$, nous avons tracé le diagramme des OM frontières de type π représenté sur la figure 8.

Dans un complexe bis(cyclooctatétrène) COT_2M , où le métal central lanthanide ou actinide, est pris en étau entre les deux cycles di-anionique donnerait des interactions covalentes de donation et de rétro-donation de type π essentiellement permises par la symétrie D_{8h} . En effet, le métal central engagerait ses orbitales de valence $(n-1)d$ et $(n-2)f$ ($n = 6$ et 7

pour Ln et An) avec les OM π et π^* du groupement $(C_8H_8)_2^{-4}$. Les OM vacantes de ce dernier, sont à caractère π^* anti-liant mais susceptibles d'accepter des électrons provenant du métal central par effet de rétro-donation métal \rightarrow ligand.

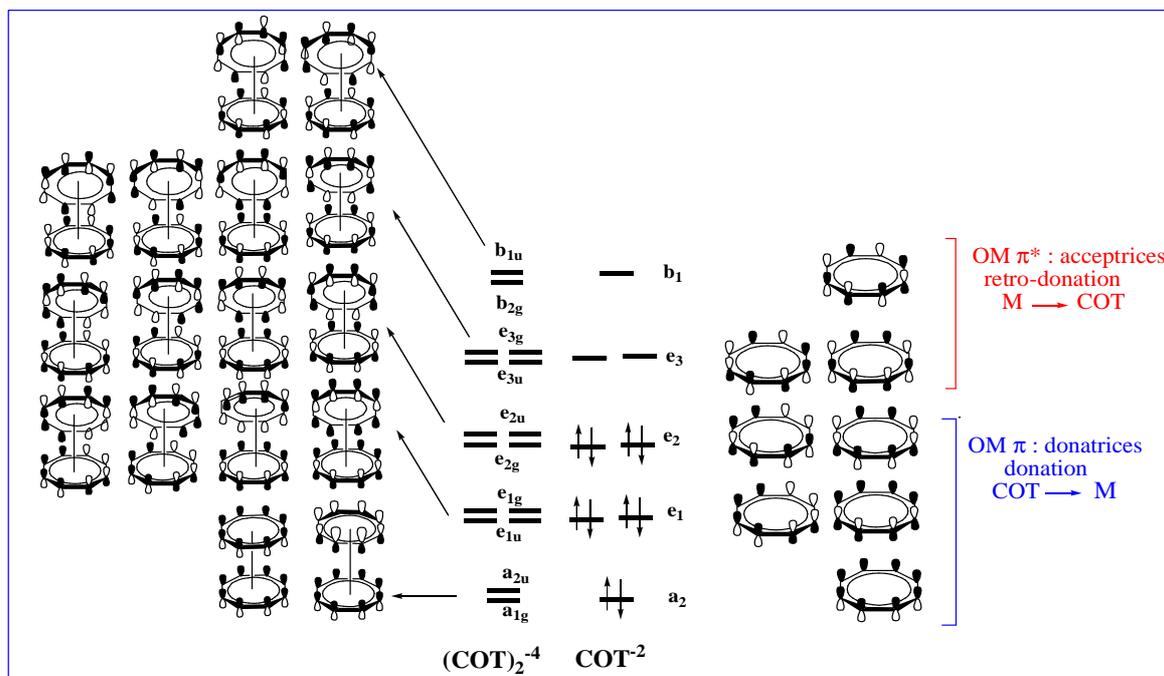


Figure 8 : Diagramme des OM π du ligand COT_2^{-2} et de l'entité COT_2^{-4} en symétrie D_{8h} .

II.3. Calcul des géométries moléculaires :

II.3.1. Analyse structurale :

Comme illustré sur la figure 9, la structure moléculaire des complexes $[COT_2M]^-$ optimisée est analogue à un sandwich parfait composé de deux cyclooctatétrényle COT plan coordonné chacun d'entre eux, au métal central selon un mode de coordination $\eta^8-C_8H_8$ en symétrie D_{8h} .

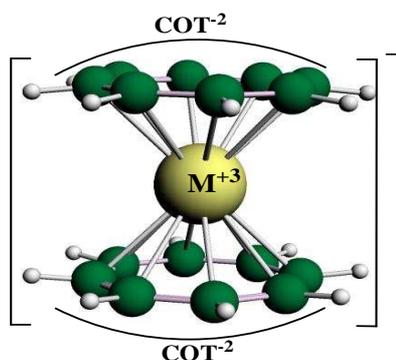


Figure 9 : structure optimisée du composé anionique $[(COT)_2M]^-$ en symétrie D_{8h} .

Dans le tableau 1, nous reportons les résultats du calcul d'optimisation des géométries moléculaire en base ZORA/TZP/(BP86-PW91). A l'exception de l'état singulet du complexe de La(+3) ayant une couche fermée $4f^0$, tout les autres complexes ont été optimisés dans leurs états multiplet de plus haut spin comme donné dans le tableau 2. Les paramètres géométriques considérés sont illustrés sur la figure 10 en donnant l'exemples de complexes du Nd^{+3} et d' U^{+3} .

Tableau 1 : distances internucléaires (Å) calculées de $[(\eta^8-C_8H_8)_2M]^-$ et valeurs expérimentales X-Ray disponibles : ^a [18], ^b [17].

Structure moléculaire $[(\eta^8-C_8H_8)_2M]^-$	$M-COT^-$	$M-C$	$C-C$
	BP86/PW91	BP86/PW91	BP86/PW91
[La($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	2.152/2.138	2.834/2.829	1.420/1.418
[Ce($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	2.100/2.089	2.801/2.792	1.419/1.418
X-Ray	~2.075^a		
[Nd($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	2.057 /2.050	2.768/2.763	1.421/1.418
[Th($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	2.092/2.138	2.794/2.829	1.417/1.418
X-Ray	~2.078^b	~2.780^b	
[Pa($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	1.986 /1.981	2.724/2.18	1.426/1.421
[U($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	1.979/1.954	2.714/2.694	1.421/1.420
X-Ray	~2.020^b	~2.737^b	
[Np($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	1.986/1.990	2.718/2.719	1.420/1.418
[Pu($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	1.993/1.967	2.722/2.702	1.419/1.418
[Am($\eta^8-C_8H_8$) ₂] ⁻	2.007/2.038	2.733/2.754	1.420/1.418

Tableau 2 : état de spin et nombre d'occupation $4f(Ln^{+3})$ et $5f(An^{+3})$.

Actinides(III)				Lanthanides(III)			
Ion	occup. $5f^n$	multiplicité de spin S	état de spin	Ion	occup. $4f^n$	multiplicité de spin S	état de spin
Th	$5f^1$	2	Doublet	Ce	$4f^1$	2	Doublet
Pa	$5f^2$	3	Triplet	Nd	$4f^3$	4	Quadruplet
U	$5f^3$	4	Quadruplet				
Np	$5f^4$	5	Quintuplet				
Pu	$5f^5$	6	Sextuplet				
Am	$5f^6$	7	Heptuplet				

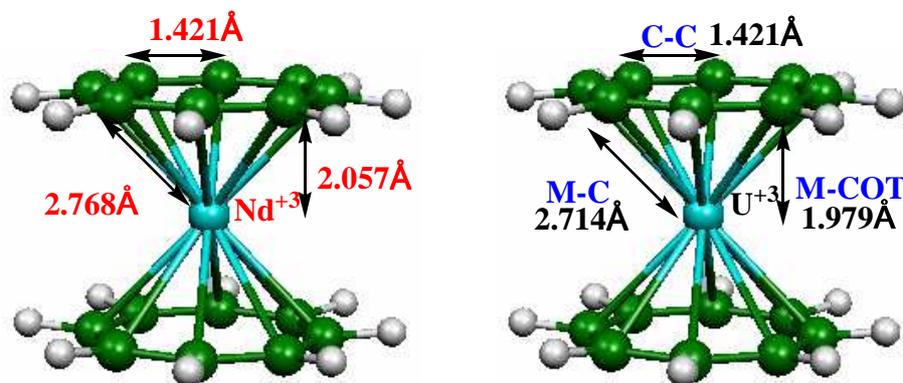


Figure 10 : Géométrie optimisée et paramètres structuraux calculés du complexe $[(\eta^8-C_8H_8)_2M]^-$ / $M = Nd^{+3}$ et U^{+3} .

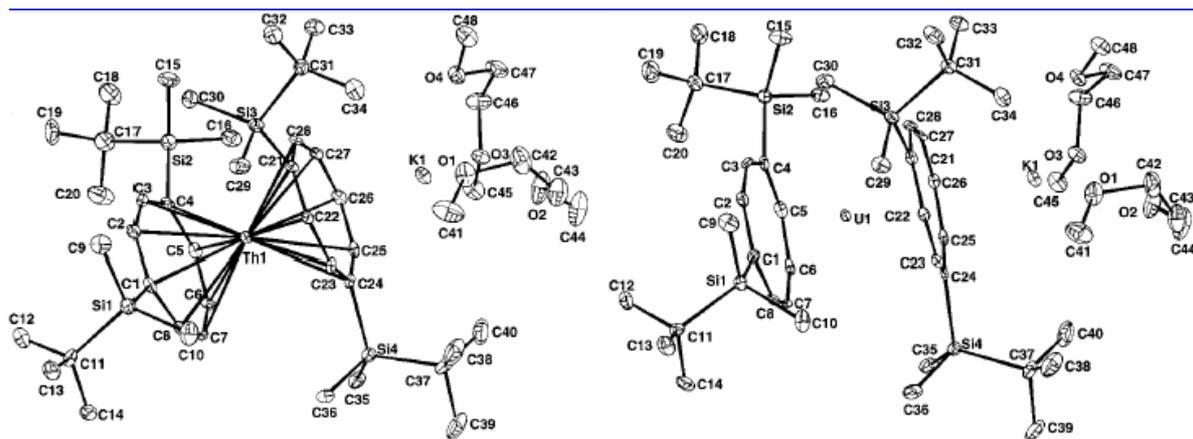


Figure 11 : ORTEP des complexes $[(RCOT)_2M]^-$ / $M = Th^{+3}$ et U^{+3} [17].

Les résultats du tableau 1, montre qu'il y'a un bon accord entre les calculs théoriques et les données expérimentales [17]. Notamment, dans le cas des complexes du Th(III), Ce(III) et d'U(III), ou les distances M-COT sont très proches de celle observée en diffraction X. Il faut signaler que les calculs ont été toutefois entrepris en symétrie D_{8h} sur des modèles non substitués $[(\eta^8-C_8H_8)_2M^{III}]^-$. Les complexes réels sont plus gros et sont de formule $M[COT(TBS)_2]_2^-$ avec $TBS = ^tBuMe_2Si$ comme illustré sur la figure 11. La déviation proviendrait donc, des effets stériques plus importants dans les complexes expérimentaux.

Pour les complexes des lanthanides, la variation des distances M-COT est en accord avec celle du rayon ionique trivalent [22]. Pour les actinides primaires Th-Am en outre, la variation M-COT n'est pas parallèle à celle des lanthanides avec une déviation maximale pour

le complexe d'uranium. Nous illustrons cette variation de la distance M-COT en fonction des rayons ioniques du métal dans les figures 12 et 13.

A partir de l'Am surtout, les distances M-COT calculées se rapprochent de celles obtenues pour les lanthanides. Ceci est dû au fait que les actinides trans-uranium ont un comportement lanthanidique. Ces propriétés structurales seront rationalisées par l'analyse Mulliken et l'analyse Orbitale.

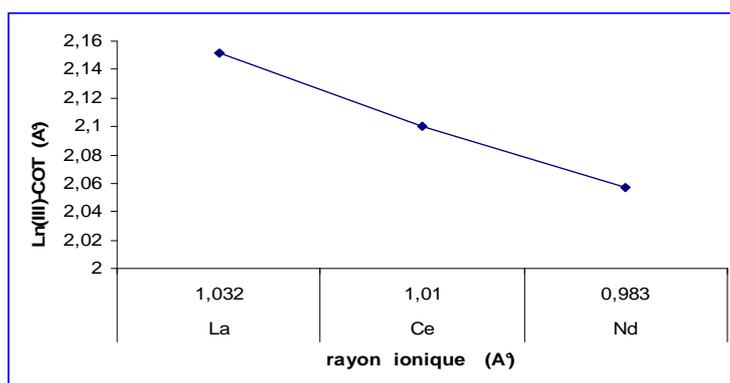


Figure 12: courbe de variation des distances Ln(III)-COT en fonction des rayons ioniques du métal Ln(III).

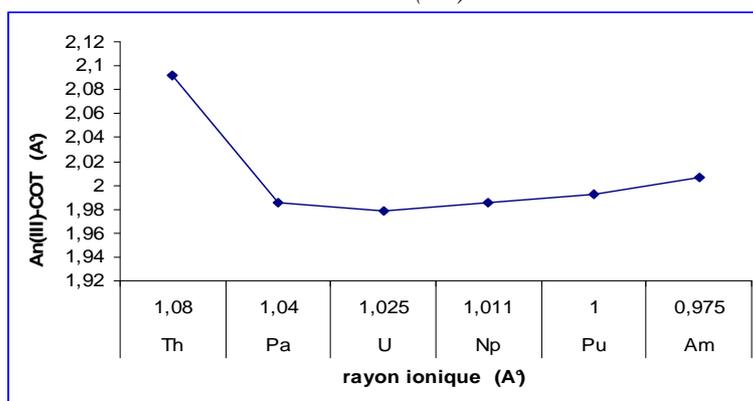


Figure 13: courbe de variation des distances An(III)-COT en fonction des rayons ioniques du métal An(III).

Comme attendu, on constate que les distances métal-ligand M-C dans le cas des complexes lanthanides diminuent avec l'augmentation du numéro atomique Z selon l'ordre La > Ce > Nd obtenu par le calcul BP86 et PW91. Dans le cas des complexes d'actinides au contraire, cette diminution M-C ne suit pas toujours celle du rayon ionique Th > Pa > U > Np > Pu > Am. Les distances C-C se situent entre les deux valeurs 1.419Å et 1.421Å obtenues par la fonctionnelle BP86. Celles calculées pour le ligand libre COT²⁻ sont de l'ordre de 1.426Å.

D'après les résultats du tableau 1, les distances métal-ligand dans le cas des complexes lanthanides suit donc la variation des rayons ioniques. Ce qui signifie que les liaisons Ln^{+3} -COT sont à caractère ionique prédominant. Alors que chez les complexes analogues d'actinides, cette variation distance-rayon ionique n'est pas toujours respectée. Les interactions An^{+3} -COT présentent un caractère covalent plus prononcé.

La courbe illustrée sur la figure 14, montre la variation des distances M-COT en fonction des rayons ioniques du métal $An(III)$. Les distances M-COT sont celles obtenu par nos calculs ZORA/TZP/BP86 et celles obtenue par calcul *ab-initio* [10] et les résultats expérimentales [17]. Les résultats *ab initio* retrouvés dans la littérature s'éloignent plus de l'expérience, alors que ceux obtenus par nos calculs sont en bon accord avec l'expérience.

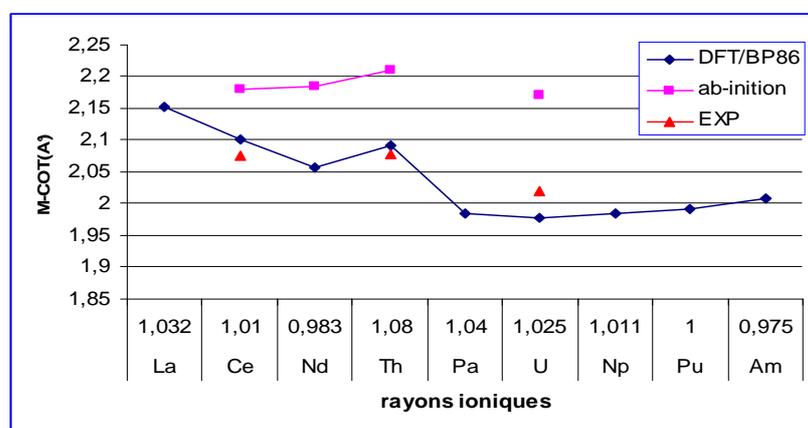


Figure 14: distances M-COT (Å) en fonction du rayon ionique métallique $An(III)/Ln(III)$ comparées aux calculs *ab initio* et celles données par l'expérience.

II.3.2. Analyse de Mulliken :

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, en spin 'unrestricted' dont les résultats sont reportés dans le tableau 3. Dans ce tableau 3, on donne la densité de spin métallique calculée et la charge nette globale des ions $Ln(III)$ et $An(III)$ et celle du ligand $(COT)_2^{-4}$. Figurent aussi dans ce tableau, les populations des orbitales 5d, 4f et 6d, 5f des lanthanides et des actinides respectivement et les populations de recouvrement des liaisons M-COT et C-C pour le spin α et β ainsi que la somme $\alpha+\beta$.

De manière générale, la charge nette calculée pour les ions actinides et lanthanides est plutôt faible comparée à l'état d'oxydation +3. Pour les ions $Ln(III)$ toutefois, la charge nette reste élevée comparée à celle des ions actinides (III). Ceci peut s'expliquer par une forte donation $(C_8H_8)_2^{-4} \rightarrow M^{+3}$ chez les complexes d'actinides. Ceci est aussi illustré par la diminution de la charge de ligands COT_2^{-4} formellement -4.

La densité de spin quant à elle, est en plus faible que les états de spin libre du métal. Dans le cas des complexes d'actinides, la densité de l'ion uranium et l'ion Protactinium est 2.86 et 1.49 au lieu de 3 et 2 dans leur état quadruplet et triplet . Ceci suggère en effet l'existence des effets de rétro-donation $M(III) \rightarrow COT_2^{-4}$ importantes.

Il faut en outre noter que la densité de spin métallique est essentiellement localisée sur les orbitales f des ions lanthanides et actinides comme le montre les valeurs des populations α et β des orbitales de valence d et f.

Les populations de recouvrement M-COT sont calculées pour les huit liaisons M-C et les résultats du tableau 3, indiquent des valeurs plutôt faibles pour l'ensemble des complexes. A l'exception des ions Th^{+3} (0.06) et Pa^{+3} (0.03), les liaisons actinides(+3)-COT semblent posséder un caractère ionique important. Dans le cas des lanthanides, ces populations Ln-COT ne subissent aucune variation.

Tableau 3 : Analyse Mulliken pour les complexes $[(\eta^8-C_8H_8)_2M]^-$ obtenue par calcul ZORA/BP86/TZP.

Ion métal	Dens. de spin métal	Charge nette globale		Population Orbitale Métallique			Population de recouvrement atome-atome	
		M^{+3}	$(COT)_2^{-4}$	Spin	d	f	M-COT	C-C
La^{+3}	-	+1.00	-2.00	-	1.57	0.42	0.050	0.427
Ce^{+3}	1.03	+0.99	-2.00	α	0.80	1.22	0.026	0.214
				β	0.77	0.22	0.024	0.216
				$\alpha+\beta$	1.57	1.45	0.050	0.430
Nd^{+3}	3.35	+0.96	-1.96	α	0.78	3.39	0.029	0.213
				β	0.70	0.15	0.023	0.215
				$\alpha+\beta$	1.48	3.55	0.052	0.428
Th^{+3}	1.10	+0.16	-1.15	α	1.66	0.40	0.046	0.207
				β	0.87	0.38	0.022	0.206
				$\alpha+\beta$	2.53	0.79	0.068	0.413
Pa^{+3}	1.49	+0.58	-1.58	α	0.99	1.80	0.023	0.168
				β	0.89	0.44	0.013	0.205
				$\alpha+\beta$	1.88	2.25	0.036	0.373
U^{+3}	2.86	+0.52	-1.52	α	0.75	3.09	0.008	0.187
				β	0.88	0.42	0.000	0.209
				$\alpha+\beta$	1.64	3.51	0.008	0.396
Np^{+3}	4.16	+0.51	-1.51	α	0.84	4.29	0.011	0.201
				β	0.70	0.35	0.001	0.212
				$\alpha+\beta$	1.55	4.64	0.012	0.413
Pu^{+3}	5.36	+0.58	-1.58	α	0.79	5.39	0.012	0.206
				β	0.63	0.28	0.000	0.215
				$\alpha+\beta$	1.42	5.66	0.012	0.421
Am^{+3}	6.36	+0.64	-1.64	α	0.76	6.40	0.008	0.210
				β	0.62	0.25	0.014	0.215
				$\alpha+\beta$	1.39	6.65	0.022	0.421

Les populations de recouvrement des liaisons C-C calculées pour le ligand COT complexé sont plus faibles que celles calculées pour le ligand libre de l'ordre de 0,50. Cette diminution des populations de recouvrement qui est due à l'effet de la forte donation $C_8H_8^{-2} \rightarrow An^{+3}$, est tout à fait en accord avec l'allongement de la liaison C-C signalé dans le tableau 1.

II.3.3. Analyse Orbitale :

Nous représentons sur la figure 15 le diagramme d'OM des complexes $(\eta^8-C_8H_8)_2M^-$ ($M^{+3} = Th, Pa$ et U) en symétrie D_{8h} calculé en spin-unrestricted. Les pourcentages d/f/M/COT₂ sont donnés pour chaque OM avec la symétrie correspondante. Nous avons également dessiné les OM les plus significatifs.

Pour les trois complexes, les OM les plus hautes vacantes de symétrie $5e_{1u}$, $5a_{1g}$ et $5a_{2u}$ sont à caractère essentiellement métallique, de pourcentage 33-69%, 82-92% et 81-93% pour les complexes $[(\eta^8-C_8H_8)_2Th]^-$, $[(\eta^8-C_8H_8)_2Pa]^-$ et $[(\eta^8-C_8H_8)_2U]^-$ respectivement. L'effet de la donation ligand $(C_8H_8)_2^{-4} \rightarrow$ métal, est traduit par les OM $3e_{2g}$ et $3e_{2u}$. La rétro-donation quant à elle, se manifesterait au niveau des SOMO à caractère métallique essentiellement.

Dans le cas du complexe d'uranium $[U(\eta^8-C_8H_8)_2]^{-1}$ qui contient 3 électrons célibataires ; ces derniers sont décrits par trois OM de symétries a_{1g} et e_{3u} . Pour la SOMO-2 de symétrie $5a_{1g}$, elle est à caractère 5f majoritaire et dont le pourcentage est de 94.7 %. La SOMO et SOMO-1, ces deux OM sont doublement dégénérées de symétrie $3e_{3u}$ et sont délocalisées entre le métal et le ligand COT. Le pourcentage des OA 5f(U^{+3}) est de 79.2 % pour le métal d'uranium et 18.5% pour l'OM vacante π^* du ligand COT. Ces OM dégénérées $3e_{3u}$ traduit au fait l'effet de la rétro-donation $U(III) \rightarrow COT$.

Dans le cas du complexes protactinium $[Pa(\eta^8-C_8H_8)_2]^{-1}$, l'OM métallique dégénérées de symétrie $3e_{3u}$ également, montre qu'il y a une forte interaction entre les orbitales 5f du métal Pa et les OM vacantes π^* du ligand COT. Elle semble même être plus importante que dans le cas du complexe d' U^{+3} en raison du pourcentage de ligand qui est plus important de 35.4%.

Contrairement au complexe d'uranium(+3), le diagramme des OM du Thorium $Th(\eta^8-C_8H_8)_2^{-1}$ montre l'absence d'OA 5f métallique au niveau des OMF occupées. En effet, c'est les OA 6d qui prédominent et interagissent avec un pourcentage de 69% dans la SOMO de symétrie $5a_{1g}$ qui traduit l'effet de la donation ligand \rightarrow métal. La configuration de l'état fondamental du complexe Th^{+3} serait probablement à caractère $6d^1$ on accord avec les observations expérimentales [17].

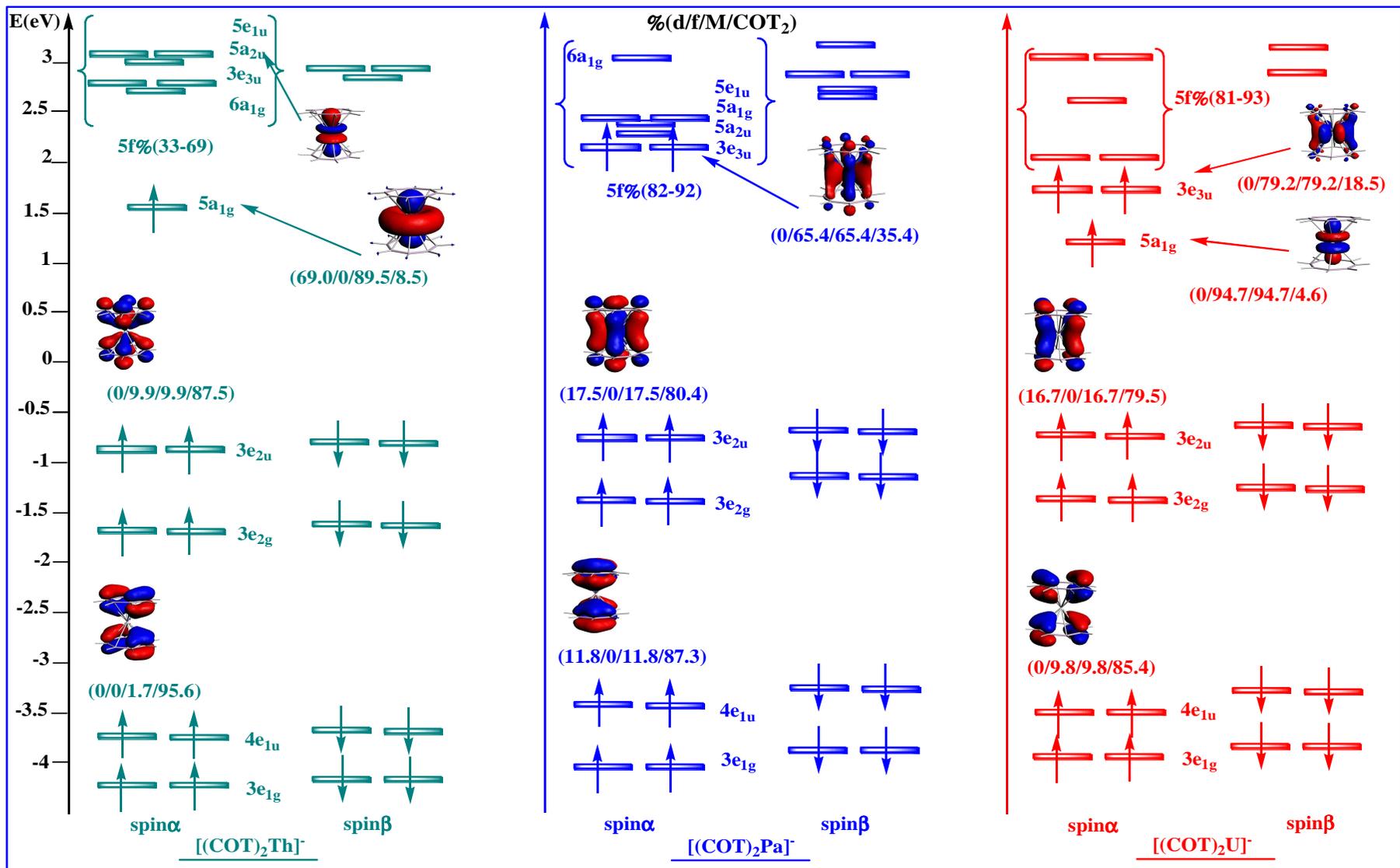


Figure 15 : Diagramme des OM pour les complexes sandwich $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{M}$, ($\text{M}^{+3} = \text{Th}, \text{Pa}$ et U) en symétrie D_{8h} .

Dans le cas des complexes des lanthanides $[COT_2Ln]^-$ ($Ln^{+3} = La, Ce$ et Nd), l'analyse des OM frontières est reportée dans le tableau 4 et comparée à celle des complexes trans-uranium $[COT_2An]^-$ ($An^{+3} = Np, Pu$ et Am).

Nous figurons sur ce tableau, la composition des OM frontières en pourcentage de l'ion métallique (d/f) (%) et celle des orbitales du fragment la COT_2 (%), avec la symétrie correspond a chaque OM ,pour le nombre l'occupation (occ) de chaque OM, nous donnons seulement celles des spin α .

À l'exception de complexe de La^{+3} de couche fermée $5d^04f^0$, les résultats du tableau 4 montrent un caractère f prédominant les OM frontières dans les autres éléments. La participation du ligand COT dans ces OM, reste relativement faible. Ce qui implique une interaction covalent métal-ligand plutôt très faible aussi.

Tableau 4 : Analyse des OM frontières de $[COT_2M]^-$ ($M^{+3} = La, Ce, Nd, Np, Pu$ et Am).

Complexe	OM	occ	%(d / f)	%COT ₂	Complexe	OM	occ	%(d / f)	%COT ₂
$[COT_2La]^-$	3e _{2u}	2	0/6.9	94.6	$[COT_2Np]^-$	5a _{2u}	1	0/95.8	2.6
	5a _{1g}	0	59.9/0	30.6		3e _{3u}	2	0/88.9	9.3
				5e _{1u}		1	0/94.9	2.0	
				4e _{2u}		0	0/78.1	17.7	
$[COT_2Ce]^-$	5a _{2u}	1	0/97.0	2.2	$[COT_2Pu]^-$	3e _{3u}	2	0/93.4	6.4
	3e _{3u}	0	0/92.3	7.3		5a _{2u}	1	0/96.3	2.8
	5e _{1u}	0	0/97.2	0.0		5e _{1u}	2	0/94.9	3.4
	4e _{2u}	0	0/90.6	9.0		4e _{2u}	0	0/74.1	24.2
$[COT_2Nd]^-$	5e _{1u}	1	0/97.7	0.5	$[COT_2Am]^-$	5a _{2u}	1	0/97.1	1.5
	3e _{3u}	2	0/97.3	2.3		3e _{3u}	2	0/96.6	3.0
	5a _{2u}	0	0/98.2	0.7		5e _{1u}	2	0/95.8	0.0
	4e _{2u}	0	0/78.9	19.0		4e _{2u}	1	0/56.3	42.7

II.4. Conclusion :

Les calculs DFT entrepris dans le cadre de la méthode relativiste ZORA/TZP/(BP86/PW91) sur la série des complexes sandwich anioniques des Lanthanocène $[COT_2Ln]^-$ trivalent ($Ln^{+3} = La, Ce$ et Nd) comparés à leurs homologues Actinocènes $[COT_2An]^-$ ($An^{+3} = Th - Am$), a permis de comprendre le mode de liaison η^8 des ligands cyclooctatétraényles et son effet sur la stabilisation de ces espèces à valence métallique faible. De plus, les géométries optimisées sont en bon accord avec les structures obtenues par diffraction X-Ray. Ce qui a permis de valider notre approche théorique.

Dans le contexte de la différenciation Ln(III)/An(III), cette étude a mis en évidence un caractère ionique plutôt important dans l'ensemble des Lanthanocène $[COT_2Ln]^-$ et actinocènes $[COT_2An]^-$ considérés. Toutefois, l'analyse électronique et orbitale entreprise sur les complexes d'actinides, montre l'existence d'un caractère covalent non négligeable.

Ce caractère covalent se traduit par des distances An-COT courtes comparées à celles Ln-COT calculées pour Lanthanides. Ceci est particulièrement vrai pour le complexe d'U, Pa et Th. Cette diminution des distances n'obéisse pas à la variation du rayon ionique. Ces caractéristiques structurales militent pour une différenciation Ln(III)/An(III).

L'analyse Mulliken en spin unrestricted pour les états multiplet de plus haut spin, confirme le caractère métallique prédominant les OM frontière avec un fort pourcentage des orbitales f pour l'ensemble des composés étudiés.

La charge nette portée par le métal central est plutôt faibles comparée à l'état d'oxydation +3. Ce qui traduit des effets de donation $(\eta^8-C_8H_8) \rightarrow M^{+3}$ fortes. Les diagrammes d'OM confirment également le caractère covalent des interactions An-COT mises en jeu notamment dans le cas des composés de Pa, U et Th. Dans le cas du complexe du thorium(+3), la configuration de son état fondamental est très probablement $[Rn]6d^1$.

Le rôle des orbitales 5f en particulier dans le cas du protactinium et d'uranium, se manifeste par des effets de rétro-donation $An^{+3} \rightarrow (\eta^8-C_8H_8)^{-2}$ qui conduisent au peuplement des OM π^* vacantes et anti-liantes. Dans le cas des Ln(III) au contraire, les orbitales 4f restent essentiellement localisées sur le métal et ne participent pratiquement pas dans les liaisons. Ce qui explique en partie, le caractère ionique fort des lanthanocènes relativement au actinocènes.

Références:

- [1] J. Gottfriedsen, F.T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews*.251, (2007), 142.
- [2] A.Moritz,M.Dolg, *Chem Phy*.(2007).
- [3] A. Jr.Streitwieser,U,M.Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*90 ,(1968) ,7364.
- [4] D.R .Fischer, ,*Theor. Chim. Acta*.1, (1963), 418.
- [5] A. Jr .Streitwieser, N. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 91, (1969), 7528. [6] A.Zalkin, K. N.Raymond,*J. Am. Chem. Soc.*91, (1969), 5667.
- [7] N.Kaltsoyannis, B.E. Bursten, *Journal of Organometallic Chemistry*.528, (1997),19 .
- [8] M.Dolg, P. Fulda, H. Stoll, H. Preuss, A. Chang, R.M. Pitzer,*Chemical Physics*.195, (1995),71.
- [9] W Liu, M Dolg, P Fulde, *Inorg. Chem.* 37, (1998), 1067.
- [10] W.Liu, M.Dolg, P. Fulde, *Inorg. Chem.*107, (1997) ,3584.
- [11] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*88, (1988), 563.
- [12] M. Pepper, B. C. Bursten, *Chem. Rev.*91, (1991), 719.
- [13] *Organometallics*.23, (2004),3562.
- [14] P.W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001), 1653.
- [15] T.R.Boussie, D. C.Eisenberg, J.Bigsbee, A. Jr .Streitwieser, A. Zalkin, *Organometallics* .10, (1991), 1922.
- [16] G.Karraker, J. A.Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 96, (1974), 6885.
- [17] J. S.Parry, F. G. N. Cloke, S.J.Coles, M.B.Hursthouse, *J.Am. Chem.Soc.*121, (1999), 6867.
- [18] M. Dolg et al,*Chemical Physics*.195,(1995),71.
- [19] K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks, A. Streitwieser, *J.Am. Chem. Soc.*95, (1973), 8650.
- [20] P. Poremba, U. Reißmann, M. Noltemeyer, H.G. Schmidt, W.Brüser, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*544,(1997),1.
- [21] U. Kilimann, R. H.Irmer, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.*106, (1994), 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*33, (1994), 1618.
- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr, Sect A*.32, (1976), 751.

Chapitre -III-

Etude des complexes $X_3M-L/M = An^{+3}/Ln^{+3}$;
X= F et I;
L = NH_3 , CN^- , CO, NCMc, Pyrazine et la
Pyridine.

III.1. Introduction :

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'étude d'une famille de composés de formule générale X_3M-L (la figure 1) dans le contexte de la différenciation Ln(III)/An(III) afin d'identifier les facteurs ionique et/ou covalent pouvant avoir des effets sur la séparation de ses radioéléments.

Les composés X_3ML sont des modèles pour les structures expérimentales tris(cyclopentadiényle) Cp_3ML utiliser dans l'extraction sélective des radioéléments [1]. Le ligand Cp est remplacé par l'halogène plus petit mais qui possède un pouvoir de donation voisin.

La figure 1 montre les complexes X_3ML , dont : **X** est un halogène (I et F), **M** est le métal trivalent soit Actinide ($An^{+3} = Th, Pa, U, Np, Pu$ et Am) et Lanthanide ($Ln^{+3} = La, Ce$ et Nd) et (**L**) le ligand, qui varier entre deux différents types :

- * Ligand de type σ donneur : on prend l'exemple de NH_3 .
- * Ligand de type σ donneur et π accepteur : CO, CN^-, NCM_e , pyrazine et la pyridine

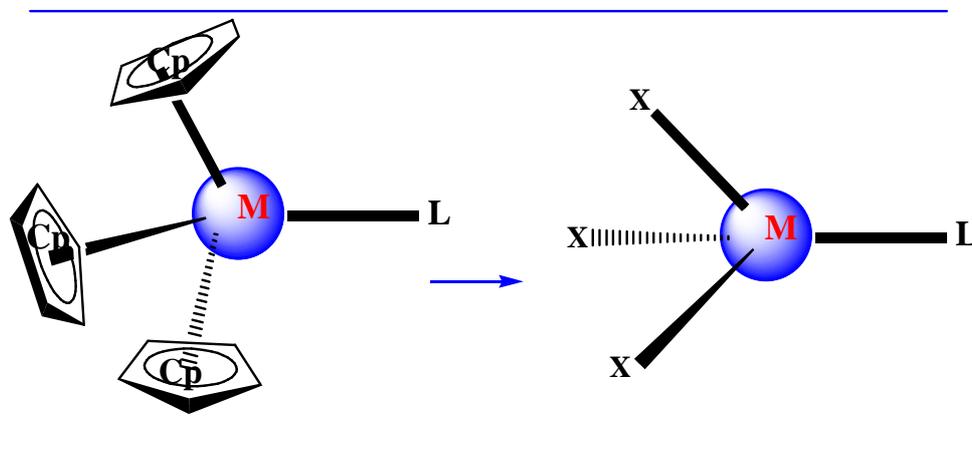


Figure 1 : structure des complexes X_3M-L optimisées en symétrie C_{3v}

On s'intéresse dans ces complexes au mode de liaison métal-ligands, et plus particulièrement au rôle des orbitales f du métal actinide(III)/lanthanide(III). Nous essayerons d'analyser le caractère des interactions métal-ligand et le mode de coordination σ ou π des différents ligands considérés.

III.2. Présentation des ligands (L) :

III.2.1. Ligand NH_3 σ donneur :

La molécule NH_3 est un ligand se coordonne en général à travers l'atome d'azote selon un mode monodentate. C'est le doublet libre de l'atome d'azote, qui va assurer l'établissement d'une liaison σ dative et qui est représenté sur la figure 2 donnant la structure électronique de la molécule.

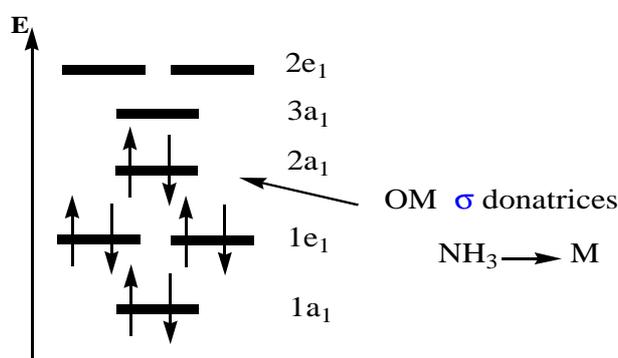


Figure 2 : Diagramme qualitatif des OM de NH_3 en symétrie C_{3v} .

III.2.2. ligand de type σ donneur et π accepteur :

Les ligands carbonyle (CO), cyanure (CN^-), l'acétonitrile ($NCCH_3$), la pyrazine ($N_2C_4H_4$) et la pyridine (NC_5H_4) sont très utilisés en chimie de coordination des métaux de transition et ceux des éléments f [2-4]. Leur pouvoir de donation important leur permettent de se coordonner assez facilement aux métaux dans les complexes organométalliques et de stabiliser leurs états d'oxydation multiples. Dans le cas des éléments f trivalent qui nous intéressent, nous pourrions évaluer la différenciation $Ln(III)/An(III)$ grâce à ce pouvoir de donation et de rétro-donation qui peut aussi se manifester pour les ligands fortement π accepteur tel que le carbonyle CO ou l'acétonitrile $NCMe$.

a- Les ligands CO et CN^- :

Nous représentons sur la figure 3, le diagramme qualitatif des OM pour les deux entités iso-électroniques CO et CN^- . Les deux ligands sont π accepteurs et se lient au métal grâce au doublet labile porté par l'atome de carbone.

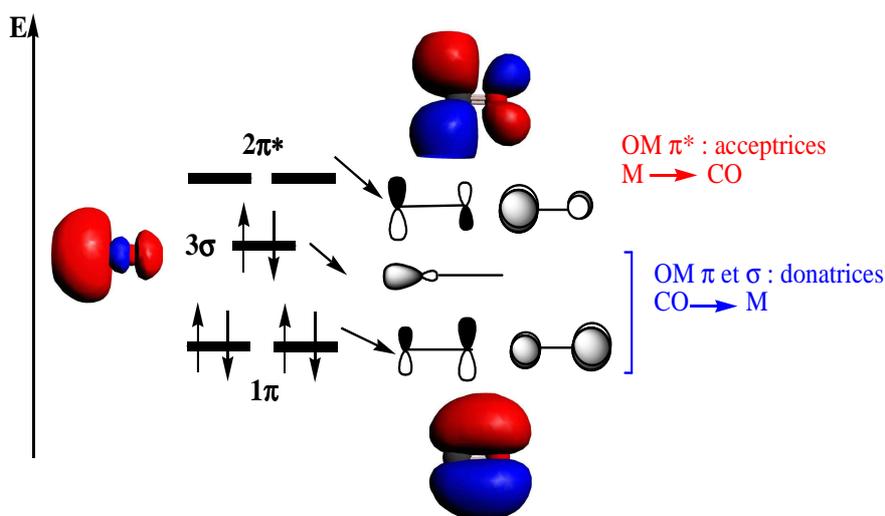


Figure 3 : Diagramme qualitatif des OM de CO et CN⁻ en symétrie C(LIN)

La présence des OM π^* vacantes relativement basses en énergie, assure le caractère π -accepteur du ligand. Pour le cyanure anionique (CN⁻), conduira à des complexes anioniques de forme $[X_3M-L]^-$ ($M = An^{+3}/Ln^{+3}$) afin de considérer l'état trivalent des métaux.

b. Le ligand NCCH₃ :

La figure ci-dessous représente un diagramme qualitatif des OM de l'acetonitrile en symétrie C_{3v} .

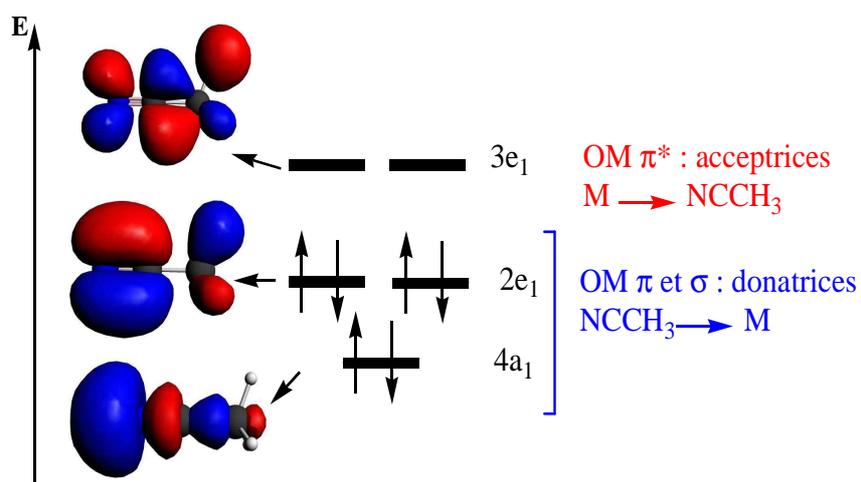


Figure 4 : Diagramme qualitatif des OM de NCCH₃ en symétrie C_{3v} .

Comme le montre la figure, l'acetonitrile possède des OM occupées de type σ et π pourraient être des OM σ et π donatrices et des OM vacantes π^* pourraient être des OM π acceptrices.

c. Les ligands *N*-aromatiques : pyrazine et pyridine :

Les composés azotés occupent également une part importante en tant que bases de Lewis utilisées comme ligands [5]. Les ligands azotés sont plus donneurs d'électrons que accepteur. Parmi ces bases azotées monodentates la pyridine, la pyrazine (figure 5), qui ont été l'objet de plusieurs études [6].

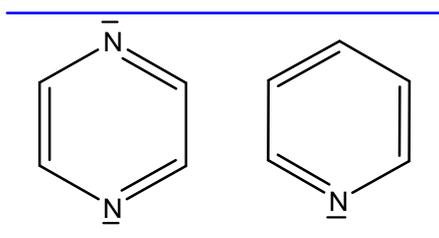


Figure 5 : la pyrazine et la pyridine.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de la pyrazine et la pyridine est présenté sur la figure 6, tous les deux ligands ont des orbitales occupées (HOMO) d'un caractère σ donc ces OM seront les responsables de la donation ligand \rightarrow métal .les premiers OM vacantes sont de caractère π^* pourraient être les responsables de l'acceptation métal \rightarrow ligand.

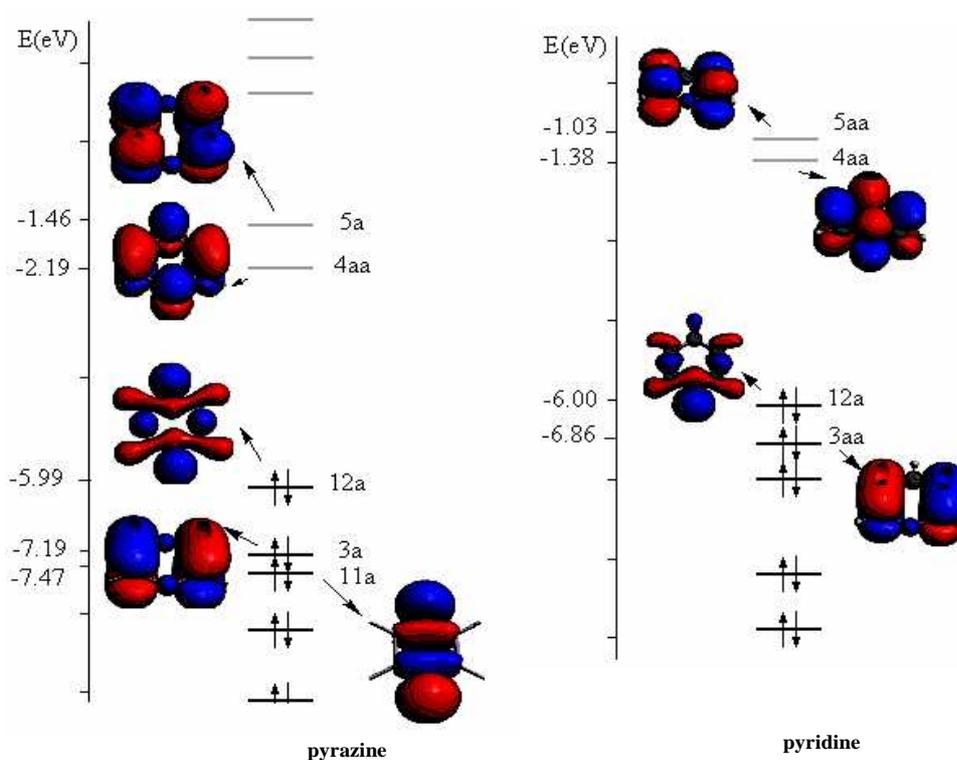


Figure 6 : Diagramme des OM de la pyrazine et la pyridine.

III.3. Calcul des géométries moléculaires :

III.3.1. Cas des complexes I_3MNH_3 :

III.3.1.1. Analyse structurale :

Nous commençons cette série par l'étude des complexes de formule générale I_3M-NH_3 , afin d'étudier l'influence de ligand NH_3 σ donneur sur la différenciation des An(III)/Ln(III). Sur la figure 7 est illustrée la structure moléculaire de ce type de composés.

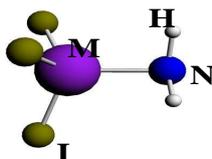


Figure 7: Géométries optimisées des complexes I_3M-NH_3 .

Afin de pouvoir quantifier l'impact des effets relativistes sur la géométrie moléculaire des complexes considérés, nous avons entrepris des calculs d'optimisation DFT sans et avec les effets relativistes en symétrie C_{3v} , en utilisant les deux fonctionnelles GGA : BP86 et PW91. Les effets relativistes ont été introduits via l'Hamiltonien scalaire ZORA.

Le tableau 1 présente uniquement les résultats obtenus avec la méthode ZORA/BP86/TZP dans le cas relativiste (R) et non relativiste (NR). Les calculs entrepris par la fonctionnelle PW91 sont reportés en annexe C (voir le tableau 4).

Tableau 1 : paramètres structuraux calculés de I_3ML en non relativistes (NR) et relativistes (R).

Complexe	Ion métal	Etat de spin	Distances (Å)				Angles (°)	
			M-N		M-I		I-M-N	
			NR	R	NR	R	NR	R
I_3La-NH_3	La^{+3}	Singulet ($4f^0$)	3.067	3.012	6.672	2.627	90.0	92.2
I_3Ce-NH_3	Ce^{+3}	Doublet ($4f^1$)	2.649	2.584	3.029	2.984	90.2	91.9
I_3Nd-NH_3	Nd^{+3}	Quadruplet ($4f^3$)	2.657	2.529	3.119	2.979	91.0	91.9
I_3Th-NH_3	Th^{+3}	Doublet ($5f^1$)	2.702	2.641	3.097	3.005	91.6	91.7
I_3U-NH_3	U^{+3}	Quadruplet ($5f^3$)	2.727	2.522	3.110	2.978	87.7	91.8
I_3Np-NH_3	Np^{+3}	Quintuplet ($5f^4$)	2.703	2.519	3.188	2.968	88.8	91.3
I_3Pu-NH_3	Pu^{+3}	Sextuplet ($5f^5$)	-	2.531	-	2.969	-	91.8
I_3Am-NH_3	Am^{+3}	Heptuplet ($5f^6$)	-	2.555	-	2.988	-	93.1

Tout les complexes ont été optimisés dans leurs états multiplet (colonne 3 de tableau 1), à l'exception de l'état singulet du complexe de La(+3) qui présente une couche fermée ($4f^0$). Nous donnons dans ce tableau 1, les distances (\AA) M-N et M-I et les angles de coordination I-M-N ($^\circ$).

Comme attendu, les effets relativistes se manifestent au niveau des géométries moléculaires, par le raccourcissement des distances métal-ligand du à la contraction des orbitales internes ns et np et expansion des orbitales externes (n-1)d et (n-2)f [7]. Cela, conduit à une stabilisation des édifices moléculaires par l'augmentation du caractère covalent des complexes en particulier ceux d'uranium [8].

Dans le cas des Ln(III), la contraction lanthanidique est bien reproduite par le calcul relativiste. En effet, les distances Ln-ligand calculées par ZORA, diminuent le long de la série La-Nd. Pour les angles de liaisons par contre, très peu de variation géométrique sont notées entre le calcul relativiste et non-relativiste sauf pour les actinides U et Np où cette variation atteint en moyenne [$2.5^\circ - 4.1^\circ$].

Les calculs non-relativistes reproduisent mal les géométries moléculaires selon le modèle purement ionique. La prise en compte des corrections relativistes est donc essentielle pour l'analyse de la structure électronique.

Pour la différenciation Ln(III)/An(III), les effets relativistes reproduisent ce phénomène contrairement aux calculs non-relativiste. La comparaison relativiste des distances An-ligand avec ceux Ln-ligand, montre qu'il existe bien un raccourcissement toutefois faible, des distances An(III)-N par rapport à Ln(III)-N. A titre d'exemple, la distance U(III)-N calculée est de 2.522 \AA comparée à celle de Nd(III)-N égale à 2.529 \AA ce qui n'est pas en accord avec la variation prévue par le modèle purement ionique [9]. Cette différence est encore plus grande comparée à la distance Ce(III)-N calculée de 2.584 \AA , induit un écart de 0.062 \AA . Ce qui est encore plus inhabituel tenant compte des rayons ioniques +3. Cette différence des rayons ioniques calculée pour U(III) - Nd(III) est de l'ordre 0.042 \AA [9].

III.3.1.2. Analyse de Mulliken :

L'analyse de population de Mulliken est entreprise pour mieux comprendre le caractère ionique et/ou covalent des liaisons métal-ligand mises en jeu. Malgré qu'elle soit fortement dépendante des bases d'orbitales utilisées, elle permet toutefois de manière qualitative d'évaluer ce caractère.

Les résultats de cette analyse de population de Mulliken pour les complexes I_3M-NH_3 , sont reportés dans le tableau 2. Les valeurs des charges globales portées par le métal et le ligand NH_3 , la densité de spin du métal et les populations de recouvrement des liaisons M-N et M-I sont également données.

La densité de spin calculée (deuxième colonne), est la différence entre les populations métallique α et β . Les résultats du tableau 2, montrent un bon accord avec l'état de spin pour chaque système.

La charge nette portée par les lanthanides est faible comparé à l'état d'oxydation formel +3 de ces ions ; ceci s'explique par la donation Ligand \rightarrow métal.

Cet effet est remarqué aussi au niveau de la charge de ligand NH_3 , (qui est neutre dans son cas libre) qui ce varier de +0.15 pour le Lanthane (La) à +0.16 pour les éléments Ce et Nd. Pour les liaisons Lanthanide–ligand, les valeurs de populations de recouvrement Ln-N sont de manières générales très faibles, comparées à celles obtenues pour les liaisons Ln-I.

Comme pour les éléments Lanthanides, La charge nette portée par les Actinides est faible comparé à l'état d'oxydation +3 de ces ions ; particulièrement dans les cas des U^{+3} et Np^{+3} , qui peut s'expliquer par la donation Ligand \rightarrow métal.

Pour les liaisons Actinide-ligand, les valeurs de populations de recouvrement An-N sont de manière générale faible et varient de 0.01 à 0.04, par contre les valeurs de populations de recouvrement An-I sont importantes et très proches de celles des valeurs dans le cas des lanthanides.

Tableau 2 : Analyse de population de Mulliken pour les complexes I_3M-NH_3 ($M^{+3} = La, Ce, Nd, Th, U, Np, Pu$ et Am) obtenue par calcul relativiste ZORA/BP86-/TZP.

Ion Métal M^{+3}	Dens. de spin	Charge nette globale		Population de recouvrement Orbitaire	
		M	Ligand	M-N	M-I
La⁺³	-	+0.33	+0.15	0.01	0.40
Ce⁺³	1.07	+0.31	+0.16	0.01	0.39
Nd⁺³	3.34	+0.32	+0.16	0.00	0.38
Th⁺³	1.06	+0.05	+0.12	-0.01	0.41
U⁺³	3.26	+0.03	+0.12	0.01	0.38
Np⁺³	4.21	+0.07	+0.14	0.04	0.37
Pu⁺³	5.45	+0.18	+0.13	0.04	0.35
Am⁺³	6.63	+0.22	+0.13	0.04	0.35

III.3.1.3. Analyse Orbitale :

Après l'analyse structurale et celle électronique de Mulliken, l'analyse orbitale est entreprise afin de mieux comprendre l'interaction entre le métal central et le ligand NH_3 . Le diagramme des OM des complexes I_3M-NH_3 , ($M^{+3} = La, Nd$ et U), illustré sur la figure 8, est obtenu après un calcul relativiste en symétrie C_{3v} . Nous avons considéré l'état singulet pour le complexe de La^{+3} ($4f^0$), et quadruplet pour les éléments Nd^{+3} ($4f^3$) et U^{+3} ($4f^3$).

Nous avons porté sur ces diagrammes, les OM frontières et les pourcentages $\%(d/f/M/I/NH_3)$ pour les contributions orbitales métalliques d et f, celle des deux ligands NH_3 et I en spin α et β .

Pour les complexes de $Nd(+3)$ et $U(+3)$, les niveaux des OM frontières occupées : SOMO, SOMO-1 et SOMO-2, sont à caractère métallique majoritaire. Ces dernières, sont représentés par les symétries $7e_1$ et $8a_1$ et ne montrent aucune interaction orbitale entre le métal et le ligand NH_3 . Cela, s'explique par l'absence totale d'effet de rétro-donation du au caractère σ donneur uniquement de NH_3 .

Plus bas en énergie, se trouvent les OM représentant les doublets libres de l'Iode avec un faible caractère métallique de 5.31%, 5.91% et 5.68% pour les orbitales d du métal U, Nd et La respectivement (donation $I \rightarrow$ métal).

En conclusion, la différenciation Ln(III)/An(III) dans le cas des complexes $I_3M(NH_3)$ apparait faible en dépit du raccourcissement des distance An(III)-N comparé à celle Ln(III)-N du essentiellement à la plus forte affinité des bases azotées envers les ions actinides trivalents.

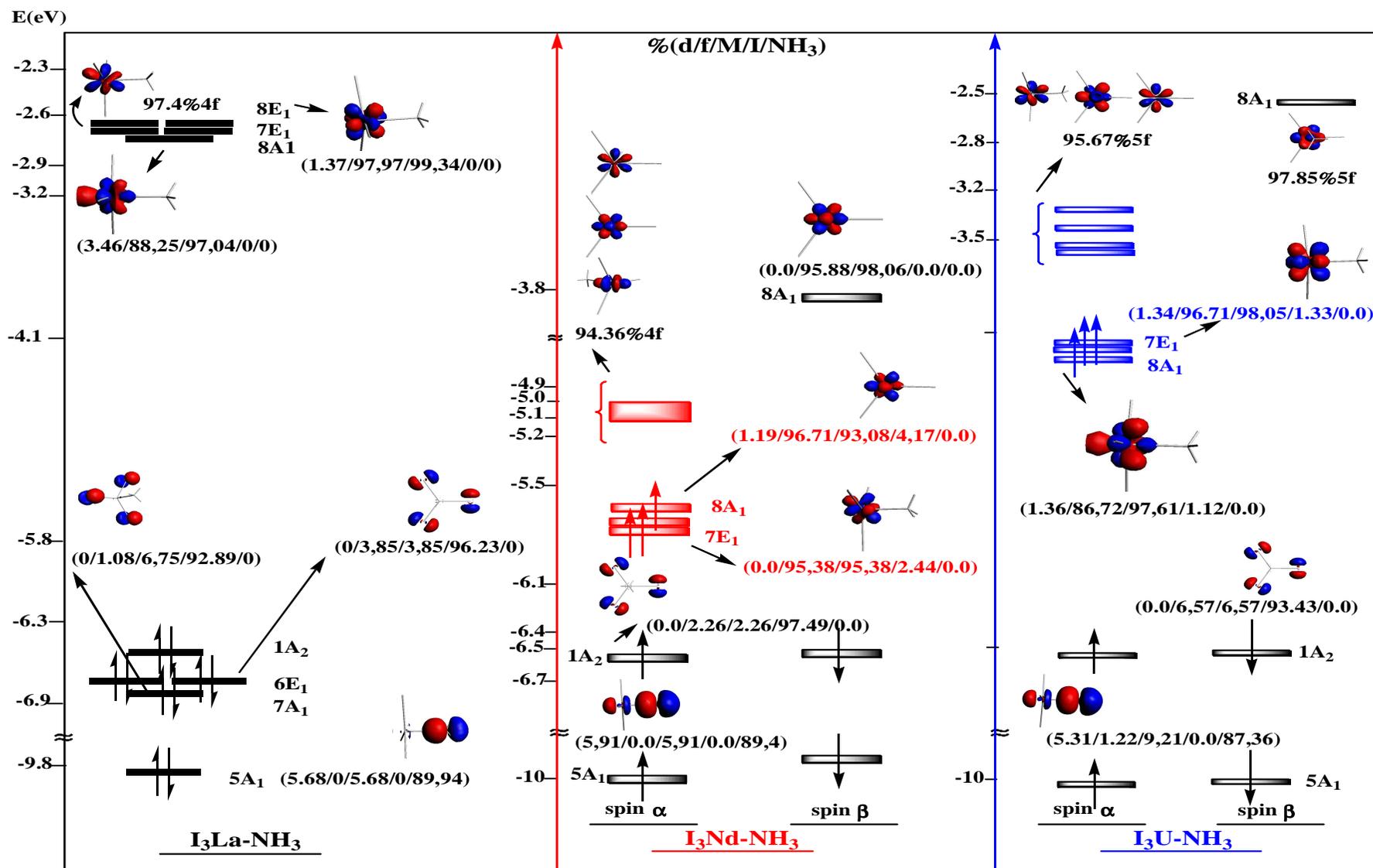


Figure 8 : Diagramme comparatif des OM de I_3M-NH_3 ($M=La, Nd$ et U), dans leurs états singulet et quadruplet.

III.3.2. Cas des complexes F_3M-L / $L = CO, CN^-, NCMe$

III.3.2.1. Analyse structurale :

Nous présentons dans le tableau 3, les résultats du calcul d'optimisation des géométries moléculaires en base ZORA/TZP/BP86. A l'exception de l'état singulet du complexe de La(+3) qui présente une couche fermée $4f^0$, tout les autres complexes ont été optimisés dans leurs états multiplet, comme mentionné précédemment, (voir tableau 1).

Les géométries optimisées des complexes X_3M-L sont représentées sur la figure 9, avec X un halogène (F), les résultats de nos calculs en base ZORA/TZP/BP86 sont regroupés dans le tableau 3.

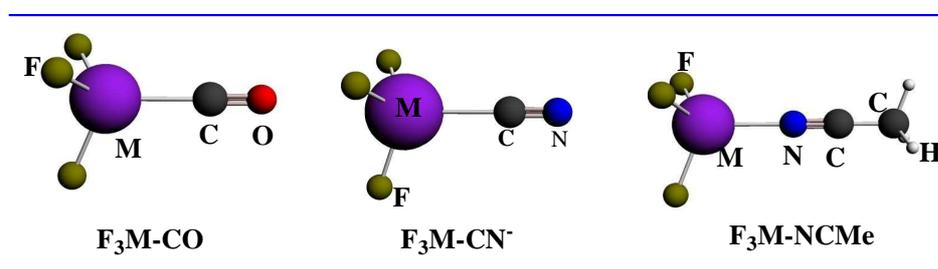


Figure 9: Géométries optimisées des complexes F_3M-L / $L=CO, CN^-$ et $NCMe$.

Tous les complexes ont été optimisés en symétrie C_{3v} .

Le tableau 3 regroupe les paramètres structuraux calculés à savoir ; les distances M-L (M-C pour le CO et le CN^- ; M-N pour le $NCMe$) et M-F ainsi que les distances intra-ligand : C-O, C-N, N-C et les angles de liaisons F-M-L.

Les résultats du tableau 3, montrent une diminution des distances M-F dans la série lanthanide et actinide La-Nd et Th-U en accord avec la variation du rayon ionique. Pour les trans-uraniums, la diminution se fait plutôt selon l'ordre $Am-F > Pu-F > Np-F$.

Dans le cas de ligand CO, pour la série des lanthanides, on remarque une diminution des distances Ln-C de La à Ce. Pour leurs analogues les An(III), on observe une diminution des distances métal-C selon l'ordre $Am-C > Pu-C > Th-C > Np-C > U-C > Pa-C$.

On observe un allongement au niveau de la distance C-O (1.16Å et 1.18 Å pour U et Pa) par rapport aux autres éléments. Ces deux observations, le raccourcissement remarquable dans la distance M-C (M = U et Pa) et l'allongement de la distance C-O, suggèrent fortement l'existence des effets de rétro-donation actinide \rightarrow ligand.

Nos résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales [1] dans le cas de complexe tris(cyclopentadiényle) Cp_3MCO d'U(III) [1]. On observe effectivement une

diminution de la fréquence de vibration du ligand CO complexé d'uranium(III) par rapport à celle du ligand libre. Ceci s'explique d'après la littérature par un transfert de charge U(III) vers les OM π^* du CO ce qui rallonge la distance C-O et donc la rende plus faible.

Le ligand CN^- donne des résultats semblables à ceux observés avec le ligand CO et confirment le caractère π^* accepteur de ces deux ligand.

Dans le cas de ligand NCMe, les calculs DFT montrent un raccourcissement des distances M-N pour les complexes d'actinides par rapport à ceux des lanthanides.

Tableau 3 : paramètres structuraux calculées de $F_3ML/L = CO, CN^-$ et $NCCH_3^*$.

Ion métal	Distances (Å)								
	CO			CN^-			$NCCH_3$		
	M-C	C-O	M-F	M-C	C-N	M-F	M-N	N-C	M-F
La^{+3}	3.039	1.134	2.135	2.674	1.175	2.178	2.703/[2.66]	1.160/[1.13]	2.144
Ce^{+3}	2.708	1.148	2.085	2.632	1.175	2.151	2.595	1.166	2.111
Nd^{+3}	2.916	1.134	2.080	2.597	1.175	2.118	2.646	1.160	2.089
Th^{+3}	2.517	1.174	2.118	2.611	1.174	2.143	2.346	1.207	2.137
Pa^{+3}	2.328	1.180	2.088	2.570	1.175	2.122	2.370	1.185	2.094
U^{+3}	2.415/[2.53]	1.167	2.071	2.575	1.175	2.117	2.367/[2.61]	1.181/[1.19]	2.092
Np^{+3}	2.497	1.155	2.069	2.573	1.175	2.118	2.465	1.171	2.093
Pu^{+3}	2.572	1.146	2.074	2.535	1.176	2.134	2.501	1.165	2.099
Am^{+3}	2.698	1.137	2.086	2.547	1.175	2.134	2.552	1.161	2.099
Angles de liaisons (°)									
Ion métal	CO			CN^-			$NCCH_3$		
	F-M-C			F-M-C			F-M-N		
La^{+3}	100.3			109.8			104.8		
Ce^{+3}	106.2			109.8			104.7		
Nd^{+3}	100.1			110.5			104.1		
Th^{+3}	110.0			114.0			110.0		
Pa^{+3}	112.3			113.4			112.3		
U^{+3}	113.8			113.0			112.2		
Np^{+3}	112.0			112.2			111.3		
Pu^{+3}	108.3			109.0			107.5		
Am^{+3}	105.3			110.6			108.8		

* résultats R(X) entre crochet [1, 6, 10].

Nous avons également une augmentation plus importante des distances N-C dans le cas des actinides(III) par rapport aux lanthanides. Cela, confirme encore une fois, le caractère rétro-donneur covalent des interactions An(III)-NCMe similaire à celui noté pour les ligands CO et CN⁻

III.3.2.2. Analyse de Mulliken :

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, en spin 'unrestricted', les résultats sont reportés dans le tableau 4. Dans ce dernier, figurent la densité de spin et la charge nette métallique ainsi que la charge globale des différents ligands CO, CN⁻ et NCMe, et les populations de recouvrement des liaisons M-L (C-O, C-N et N-C), pour les complexes F₃M-CO, F₃M-CN⁻ et F₃M-NCMe respectivement, ainsi que la population de recouvrement de la liaison M-F. Tout ces résultats sont donnés pour la somme des spin α et β .

Les résultats du tableau 6, montrent un bon accord entre l'état de spin pour chaque système et la densité de spin calculée, sauf pour les éléments Ce, Th, Pa, Np, Pu et l'U pour les ligands CO et NCCH₃, on constate une diminution de la densité métallique, ceci est du à un transfert de charge métal \rightarrow ligand qui semble plus forte dans le cas de complexe F₃UCO.

D'un autre côté, les charges négatives portées par les ligands sont de manières générales, plus importantes dans le cas des complexes d'actinides et faiblement négatives dans les cas des complexes des lanthanides.

Ces propriétés électroniques, signifient la présence des effets de rétro-donation An \rightarrow ligand fortes dans le cas des complexes de Th(+3), Pa(+3) et U(+3), plus faible chez les éléments Np(+3) et Pu(+3) et quasi-nulles dans le cas d'élément Am(+3). La charge nette portée par les actinides et les lanthanides, est faible comparé à l'état d'oxydation formel +3 de ces ions ; ceci s'explique par la donation Ligand \rightarrow métal importante.

Pour la liaison métal-ligand, les valeurs des populations de recouvrements M-C sont importantes pour la série des Actinides Th⁺³, Pa⁺³ et U⁺³ selon l'ordre Pa-C > Th-C > U-C comparées aux Lanthanides.

Les populations de recouvrements de la liaison C-O sont faibles dans le cas des Actinides en particulier pour les trois complexes des éléments Th, Pa et U que dans le cas des Lanthanides. Cette diminution de population de recouvrement est a cause de l'effet de rétro-donation Métal \rightarrow ligand est tout à fait en accord avec l'allongement de cette liaison qu'on a déjà constaté dans l'analyse structurale. Ceci confirme l'importance de la covalence

entre le ligand CO et le métal dans le cas des Actinides en particulier avec les éléments Th, Pa et U.

Dans le cas du ligand CN^- , les résultats du tableau 4 montrent des valeurs de charge nette de l'ion An^{+3} plus faible que celle de Ln^{+3} . Le ligand CN^- porte des charges négatives plus faibles dans les complexes d'uranium(+3), de protactinium(+3), et de thorium(+3).

Mêmes résultats constaté avec le ligand l'acetonitrile (NCMe).

Tableau 4 : Analyse de population de Mulliken pour les complexes F_3M-L ($L=CO, CN^-$ et NCMe, $M = La, Ce, Nd, Th, Pa, U, Np, Pu$ et Am).

Complexe F_3M-L	Ion Métal M^{+3}	Dens. de spin métal	Charge nette globale		Population de recouvrement orbitalaire		
			M	Ligand	M-C	C-O	M-F
F_3M-CO	La^{+3}	-	+1.63	+0.07	0.03	0.53	0.10
	Ce^{+3}	0.81	+1.64	-0.06	0.09	0.48	0.08
	Nd^{+3}	3.09	+1.64	+0.06	0.03	0.52	0.09
	Th^{+3}	0.43	+1.87	-0.24	0.28	0.41	0.00
	Pa^{+3}	1.39	+1.82	-0.25	0.34	0.42	-0.02
	U^{+3}	2.62	+1.72	-0.19	0.25	0.43	-0.02
	Np^{+3}	3.81	+1.65	-0.10	0.19	0.46	0.00
	Pu^{+3}	4.95	+1.63	-0.03	0.12	0.49	0.03
	Am^{+3}	6.09	+1.55	+0.05	0.08	0.52	0.04
	F_3M-CN^-	La^{+3}	-	+1.48	-0.61	0.17	0.83
Ce^{+3}		1.03	+1.46	-0.62	0.16	0.82	0.08
Nd^{+3}		3.09	+1.50	-0.63	0.16	0.82	0.09
Th^{+3}		1.24	+1.08	-0.56	0.22	0.84	-0.11
Pa^{+3}		2.24	+1.11	-0.55	0.23	0.84	-0.09
U^{+3}		3.20	+1.22	-0.57	0.21	0.84	-0.02
Np^{+3}		4.21	+1.28	-0.57	0.21	0.84	0.00
Pu^{+3}		5.12	+1.41	-0.59	0.21	0.84	0.03
Am^{+3}		6.06	+1.46	-0.60	0.20	0.85	0.06
$F_3M-NCMe$		La^{+3}	-	+0.66	+0.08	0.00	0.89
	Ce^{+3}	0.94	+0.67	+0.02	0.01	0.85	0.08
	Nd^{+3}	3.09	+0.69	+0.06	0.00	0.90	0.09
	Th^{+3}	0.43	+1.96	-0.27	0.12	0.64	0.00
	Pa^{+3}	1.80	+1.59	-0.08	0.13	0.70	-0.05
	U^{+3}	2.81	+1.66	-0.10	0.06	0.75	-0.02
	Np^{+3}	3.96	+1.66	-0.01	0.07	0.77	0.00
	Pu^{+3}	5.06	+1.65	+0.03	0.06	0.82	0.04
	Am^{+3}	6.03	+1.66	+0.08	0.04	0.84	0.06

III.3.2.3. Analyse Orbitalaire :

Nous avons construit un diagramme comparatif d'OM du deux complexes F_3M-L ($M^{+3} = U$ et Nd) pour les différents ligands, $L = CO$ et $NCMe$, pour illustrer la différenciation de mode d'interaction métal-ligand.

Le diagramme est représenté sur la figure 10, obtenus à partir des calculs en spin unrestricted et en symétrie C_{3v} , dont les spins α et β sont placés dans des orbitales moléculaires différents.

Nous figurons sur ce diagramme les OM frontières des deux complexes, les pourcentages d/f/M/F/L qui représentent les contributions propres des orbitales métalliques d et f du métal aux OM, et la participation globale de ligand $L(CO$ et $NCCH_3)$ dans ces complexes.

Les OM les plus hautes occupées pour le composé F_3Nd-CO ($7e_1$ et $9a_1$) contenant les trois électrons de spin α sont purement de type 4f.

En revanche, pour le composé F_3U-CO , une contribution de 24% de l'orbital vacante π^* du ligand CO est remarqué au niveau d'OM dégénéré $7e_1$, le dernier orbitale moléculaire $9a_1$ est purement d'orbitale 5f.

L'effet de donation ligand \rightarrow métal se manifeste au niveau des OM $6a_1$ pour les deux composés avec une contribution faible des orbitales d de métal.

Dans le cas des composées $F_3M-NCMe$ l'analyse des orbitales moléculaires frontières, au niveau de ZORA, donne les mêmes tendances déjà observées pour les complexes correspondants avec le ligand de CO . Les deux complexes de $F_3Nd-NCMe$ et de $F_3U-NCMe$ montrent un effet de donation ligand \rightarrow métal au niveau des OM $7a_1$, il s'agit des orbitales 5d ou 6d vide (pour le Nd ou le U respectivement) combinés avec 48-72% d'orbitale occupés de type σ de ligand.

L'effet de rétro-donation des orbitales 5f d'uranium vers l'orbitale vacante de l'acétonitrile est décrite comme dans le cas de CO , par une orbitale dégénérée doublement occupée de symétrie $8e_1$, composée principalement de l'orbitale 5f d' U combiné avec un pourcentage de 15.8% de π^* de $NCMe$.

Pour le reste des complexes F_3M-L ($M^{+3} = Ce, Th, Pa, Np, Pu$ et Am) l'analyse d'OMF est donné dans les tableaux 5 et 6, pour les deux ligands CO et $NCCH_3$ respectivement, (voir l'annexe C).

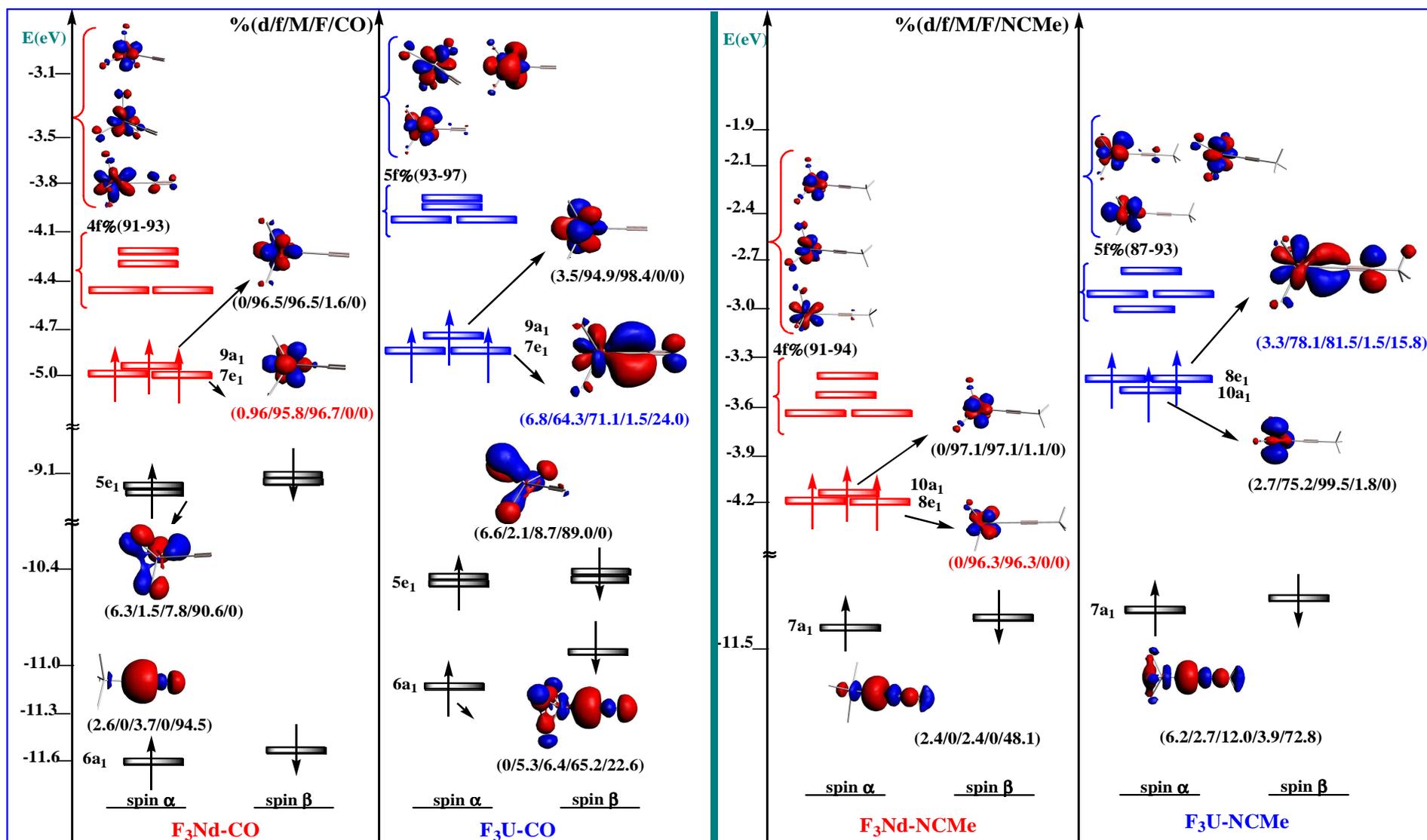


Figure 10 : Diagramme comparatif des OMF de F_3M-L (L= CO et NCMe ; $M^{+3}= U$ et Nd) dans leurs états Quadruplet.

III.3.3. Cas des complexes I_3M-L / $L =$ pyrazine et pyridine :

III.3.3.1. Analyse structurale :

Les géométries optimisées sont représentées sur la figure 11, il s'agit des complexes I_3M -pyrazine et I_3M -pyridine, nous avons utilisé pour l'optimisation de ces géométries deux fonction GGA : BP89 et PW91 ,avec la base ZORA/TZP ,l'optimisation a été fait en symétrie C_s selon un calcul unristrected (tableau 1),nous ajoutons seulement ici l'état Octuplet pour l'élément Cm^{+3} ($5f^7$), nous donnons dans le tableau 5 les résultats au niveau calcul ZORA/TZP/BP86 , celle de la PW91 sont regroupées dans l'annexe C (tableau 7).

Dans ce tableau nous figurons les distances M-N (distance entre le métal et l'azote du ligand) ; et M-I (distance entre métal et l'Iodure) et N-C (distance entre l'azote et le carbone du ligand), ainsi que les deux angles de liaisons I-M-N et M-N-C.

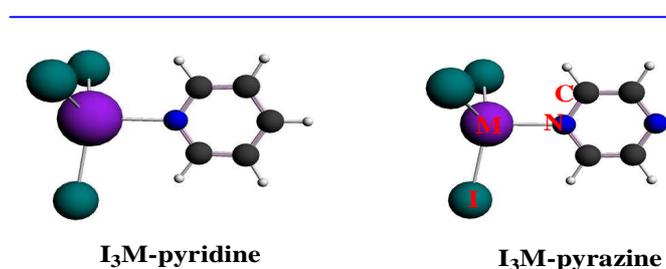


Figure 11: Géométries optimisées du complexes I_3M-L / $L=$ pyrazine et pyridine.

Tableau 5: Paramètres structuraux de calcul des complexes $I_3M-L/L=$ pyrazine et pyridine ($M= La, Ce, Nd, U, Am$ et Cm). Résultats $R(X)$ en Gras [6].

Ion métal	Ligand	Distances (Å)			Angles (°)	
		M-N	N-C	M-I	I-M-N	M-N-C
La^{+3}	pz	2.626/ 2.74	1.349/ 1.34	3.018-3.000	097.8-100.6	121.5
	py	2.588	1.353	3.011-3.029	098.5-100.5	121.5-120.1
Ce^{+3}	pz	2.559	1.353-1.352	2.972-2.992	101.0-099.8	121.0-122.1
	py	2.529	1.355-1.356	2.979-2.996	100.4-101.5	121.6-120.1
Nd^{+3}	pz	2.543	1.350	2.955-2.987	097.7-098.4	120.7-122.3
	py	2.530	1.353-1354	2.962-2.977	100.8-102.5	120.8-121.0
U^{+3}	pz	2.382/ 2.59	1.368/ 1.34	2.949-2.969	104.2-104.0	120.2-123.8
	py	2.399	1.366	2.958-2.971	105.0-105.2	120.2-121.7
Pu^{+3}	pz	2.494	1.352	2.956-2.988	097.3-101.2	122.3-120.8
	py	2.471	1.354-1355	2.966-2.989	099.0-097.9	122.1-119.5
Am^{+3}	pz	2.535	1.349-1.350	2.980-2.994	099.0-099.2	120.8-122.3
	py	2.512	1.353	2.986-2.993	099.2-099.9	119.9-121.9
Cm^{+3}	pz	2.487	1.350	2.928-2.950	099.8	120.4-122.4
	py	2.463	1.353-1354	2.933-2.954	100.7-100.5	122.9-119.5

Comme prévu les distances M-N dans la série des Ln(III) sont diminuées allant de La à Nd dans le cas des complexes I_3M-pz et selon l'ordre $La-N > Nd-N > Ce-N$ dans le cas des complexes I_3M-py , en accord avec la diminution des rayons ioniques [9], ce qui confirme l'interaction ionique métal-ligand dans la série des Ln(III).

Pour leurs analogues les An(III), on observe une diminution des distances An-N selon l'ordre $Am-N > Pu-N > Cm-N > U-N$, avec le raccourcissement des distances An-N par rapport aux distances Ln-N. Donc la variation des distances An-N ne suit pas celle des rayons ioniques [9].

Les distances N-C sont entre (1.34-1.35) Å pour les Ln(III), la même distance s'allonge jusqu'à 1.36 Å dans le cas d'U(III).

Le raccourcissement de la distance U-N en particulier avec le ligand pz et l'allongement de la distance N-C du ligand pourraient être expliqués par l'existence d'un caractère covalent dans le complexe d'U(III).

On constate une très faible différence des liaisons M-I entre les deux séries qui se varient entre (2.92-3.02) Å, ce qui résulte d'un caractère ionique au mode d'interaction entre le métal et l'halogène (I) quelque soit le métal.

III.3.3.2. Analyse de Mulliken :

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, pour les complexes I_3M-L (L= pyrazine et pyridine), les résultats sont reportés dans le tableau 6. Dans ce tableau figurent la charge nette globale des métaux et celle des deux ligands (py et pz), et les populations de recouvrement des liaisons M-N, N-C et M-I.

Les charges métalliques nettes calculées sont globalement faibles relativement à l'état d'oxydation +3. Ceci, s'explique toujours par la donation ligand \rightarrow métal.

Dans le cas de ligand py, la densité métallique calculée pour tous les ions est plus importante que celle de l'état de spin. C'est le même cas avec le ligand pz avec les éléments Nd^{+3} , Pu^{+3} , Am^{+3} et Cm^{+3} , au contraire des éléments U^{+3} et Ce^{+3} , la densité de spin est plus faible que celle de l'ion, qui est de 2.97 et 0.97 pour U^{+3} et Ce^{+3} respectivement, Ceci, s'explique par l'existence des effets de rétro-donation métal \rightarrow ligand. Ce transfert de charge, se traduit aussi au niveau de la charge de ligand qui est de -0.08e chez le complexe I_3Upz , et reste neutre pour l'ensemble des autres éléments.

Les valeurs des populations de recouvrement M-N sont plutôt faibles. Dans le cas des lanthanides, celle de $Ce^{+3}-N$ est sensiblement plus grande. Celle de $U^{+3}-N$ est de 0.07e.

Tableau 6 : Analyse de population de Mulliken pour les complexes I_3M-L ($L =$ pyrazine et pyridine ; $M =$ La, Ce, Nd, U, Pu, Am et Cm).

Complexe	Ion Métal M^{+3}	Dens. de spin	Charge nette globale		Population de recouvrement orbitalaire		
			M	Ligand	M-N	N-C	M-I
I_3M-pz	La^{+3}	-	+0.27	+0.19	0.06	0.42	0.39
	Ce^{+3}	0.97	+0.24	+0.14	0.07	0.41	0.40
	Nd^{+3}	3.32	+0.26	+0.18	0.05	0.42	0.39
	U^{+3}	2.97	+0.04	-0.08	0.07	0.37	0.39
	Pu^{+3}	5.42	+0.16	+0.11	0.07	0.41	0.37
	Am^{+3}	6.60	+0.18	+0.12	0.07	0.41	0.35
	Cm^{+3}	7.05	+0.19	+0.14	0.07	0.40	0.37
	I_3M-py	La^{+3}	-	+0.27	+0.23	0.07	0.43
Ce^{+3}		1.01	+0.24	+0.21	0.07	0.42	0.40
Nd^{+3}		3.30	+0.27	+0.21	0.05	0.42	0.39
U^{+3}		3.05	+0.03	+0.02	0.07	0.40	0.39
Pu^{+3}		5.42	+0.18	+0.15	0.07	0.42	0.35
Am^{+3}		6.57	+0.20	+0.16	0.07	0.42	0.34
Cm^{+3}		7.05	+0.20	+0.18	0.08	0.42	0.35

On constate une diminution des populations de recouvrement N-C chez le complexe d' U^{+3} celle ci est due à l'effet de la rétro-donation $U^{+3} \rightarrow pz$, est tout à fait en accord avec l'allongement de la liaison N-C signalé lors de l'analyse structurale (voir le tableau 5). ces résultats confirment le pouvoir de ligand pz dans la différenciation An(III)/Ln(III) plus que que le ligand py .

III.3.3.3. Analyse Orbitalaire :

La figure 12 représente le diagramme d'OM en symétrie C_s , obtenu par un calcul spin unrestricted, pour les deux complexes I_3M-L ($M^{+3} = U$ et Nd et $L = pz$ et py). Dans cette figure nous présentons les niveaux orbitaux les plus significatifs, il s'agit des OMF occupées et non occupées, on montre seulement celles de spins α , les pourcentages d/f/M/I/L(pz, py) et les symétries correspond de chaque OM sont notamment donnés.

Les OM non occupées sont à caractères métallique majoritaire de pourcentage (84-95)% et (89-96)% dans le cas de complexe I_3M-py pour le Nd(III) et U(III) respectivement, et de (83-94), (88-93) dans le cas de complexe I_3M-pz pour le Nd(III) et U(III) respectivement.

Dans le cas de complexe I_3M-py , pour l'élément Nd, les trois derniers électrons célibataires, de symétrie 10aa, 23a et 11aa sont d'un caractère métallique due le pourcentage

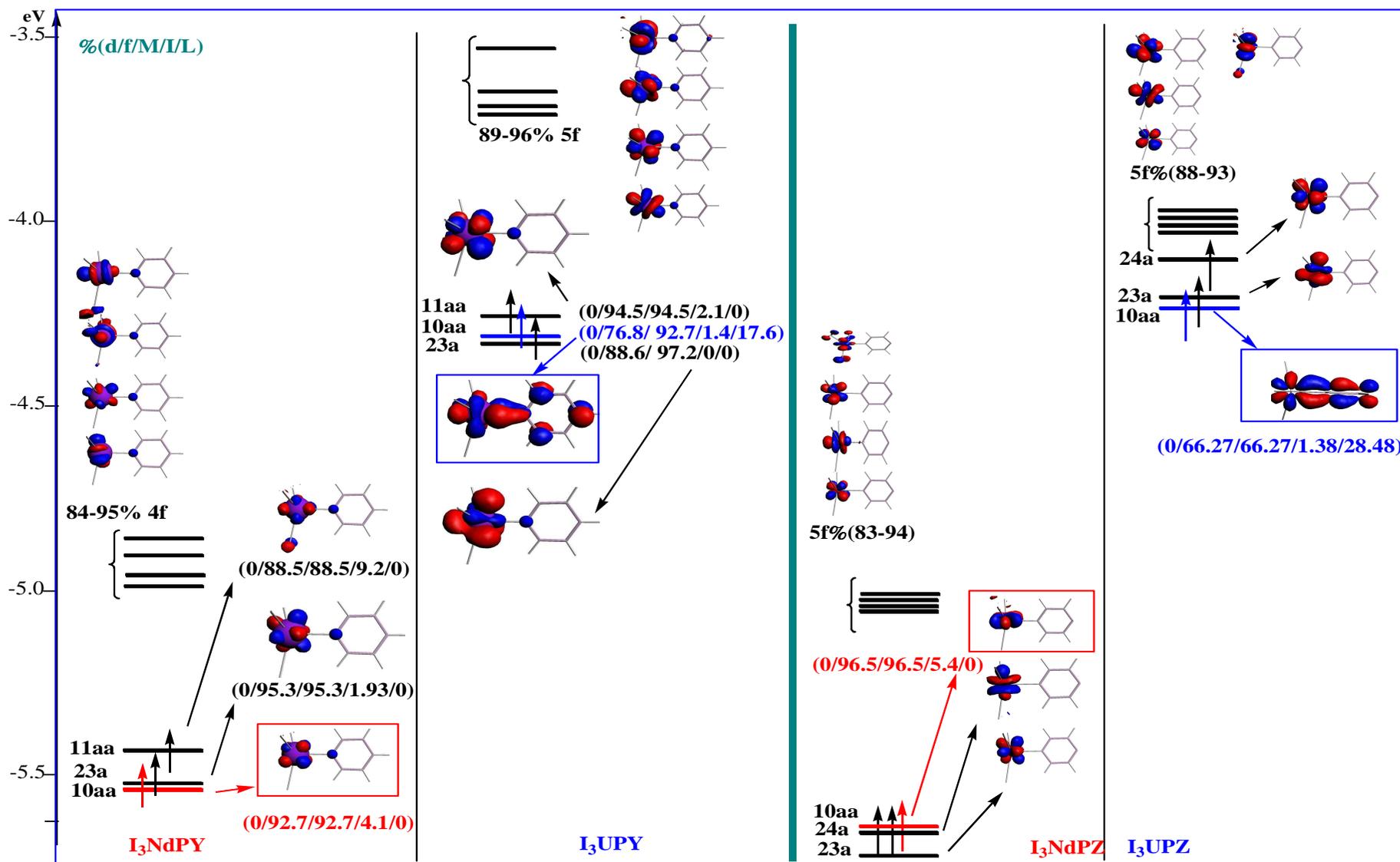


Figure 12 : Diagramme comparatif des OMF des complexes I_3M-L ($L = py$ et pz ; $M^{+3} = U$ et Nd) dans leurs états Quadruplet.

des OA 4f de 88-95%.

La situation est complètement différente lorsque il s'agit de l'élément U(III), un effet de rétro-donation est remarqué au niveau de l'OM 10aa, il s'agit de l'interaction des OA 5f de U(+3) avec l'OM π^* de ligand py, d'un pourcentage de 76.8% de la part d'Uranium et 17.6% de la part de ligand py.

Pour les complexes de pyrazine, On observe la même situation observée dans le cas de ligand py :

Pas d'interaction Orbitaire entre le métal Nd et le ligand pz, c'est-à-dire ces OM sont localisées sur le métal, la seule différence est l'augmentation remarquable de la participation de ligand pz au niveau de l'OM 10aa par rapport au ligand py dans le cas de complexe d'U(+3), qui est de 28.48%.

pour le reste des éléments An(III)/Ln(III) soit les éléments Ln^{+3} (La, Ce) et An^{+3} (Pu, Am et Cm), les résultats de l'analyse des OMF des complexes $I_3M-L / L = pz$ et py sont combinées dans le tableau 7, ce dernier comporte la composition des OMF, il s'agit de l'occupation (Occ/α), l'énergie de chaque OM et la contribution d'OA de type d et f de métal et celle des deux ligands py et pz dans ces OM.

Tableau 7 : Analyse des OM frontières de $I_3M-L / L = pz$ et $py / M = La, Ce, Pu, Am$ et Cm .

Complexe	OM	Energie (ev)	Occ/ α	M(d/f)%	pz%
I₃La-pz	12aa	-6.408	2	0/1.2	0
	20a	-3.942	0	3.6/1.3	92.9
I₃Ce-pz	10aa	-4.765	1	0/86.0	7.77
	23a	-4.213	0	0/96.5	0
I₃Pu-pz	11aa	-5.488	1	0/86.5	0
	26a	-4.92	0	0/88.9	0
I₃Am-pz	26a	-5.766	1	0/86.4	0
	12aa	-5.399	0	0/56.0	0
I₃Cm-pz	12aa	-6.230	1	0/2.4	0
	13aa	-3.977	0	3.7/0	93.3
Complexe	OM	Energie(ev)	Occ/ α	M(d/f)%	py%
I₃La-py	9aa	-6.215	2	0/1.7	0
	10aa	-3.271	0	5.8/3.5	88.6
I₃Ce-py	10aa	-4.350	1	0/92.0	2.6
	23a	-3.795	0	0/96.6	0
I₃Pu-py	11aa	-5.241	1	0/87.7	0
	26a	-4.678	0	2.2/88.9	0
I₃Am-py	26a	-5.604	1	1.6/86.8	0
	12aa	-5.211	0	0/58.9	0
I₃Cm-py	12aa	-6.043	1	0/3.6	0
	13aa	-3.279	0	6.5/0	92.2

Dans les deux séries d'éléments f, nous constatons que la HOMO est essentiellement localisée sur l'atome métallique, l'interaction entre le métal et le ligand dans ces deux cas est négligeable, à l'exception des trois complexes des éléments La^{+3} , Ce^{+3} et Cm^{+3} ,

Pour La^{+3} parce qu'il est un système sans électrons f, et le Ce^{+3} à cause de la participation de ligand pz qui apparaît très faible (7.7%) au niveau d'OM 10aa, ce dernier est présenté sur la figure 13.

Pour le $Cm(III)$ ses OA de type f sont profonds est très loin d'être influencé par l'environnement chimique telle que ces ligands, ce qui explique l'absence d'interaction entre le métal et le ligand.

La LUMO qui est le niveau le plus bas vacante quant à elle de caractère métallique 4f et 5f pour les $Ln(III)$ et $An(III)$ respectivement.

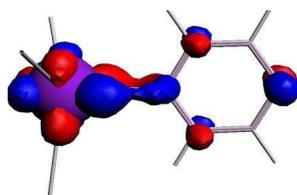


Figure 13 : OM 10aa de complexe I_3Ce-pz .

III.4. Conclusion :

Nous avons rapporté dans ce chapitre des études DFT relativiste de la série des complexes organométalliques X_3ML ($M = An^{+3}/Ln^{+3}$, $L = CO, CN^-, NCM_e, pz$ et py , $X = F$ et I). Les principales conclusions sont:

- 1- nous avons pu confirmer le rôle des effets relativistes, ces effets relativistes se manifestent au niveau des géométries moléculaires, par le raccourcissement des distances métal-ligand du à la contraction des orbitales internes ns et np et expansion des orbitales externes $(n-1)d$ et $(n-2)p$. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux [7].
- 2- En général, les distances An-ligand sont plus courtes que les distances Ln-ligand, en particulier avec les éléments Actinides primaires le Thorium, Protactinium et l'Uranium. Les distances An-ligand pour le complexe d'Am(III) sont en générale proche des distances de ceux des complexes Lanthanides trivalents, les orbitales $5f$ de l'Am(III) sont loin d'interagir avec le ligand.
- 3- Le ligand σ donneur NH_3 ne donne aucun facteur de différenciation Ln(III)/An(III).
- 4- les ligands π accepteur interagissent de manière covalente avec les ions actinides trivalents notamment. Alors que pour les ions lanthanides trivalents, l'interaction reste plutôt ionique. Ceci est vrai en particulier avec les actinides trivalent (Th, Pa et U), pour le Neptunium (Np) et le Plutonium (Pu), l'interaction métal-ligand change d'un ligand à un autre et reste ionique pour l'Am⁺³.
- 5- Nous avons pu confirmer le rôle crucial des orbitales $5f$ des Actinides relativement à celui de $4f$ des Lanthanides dans la différenciation Ln(III)/An(III). En effet, les orbitales $5f$ sont très diffuses, ce qui leur permet d'interagir plus fortement avec les ligands.

Références :

- [1] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J.L. Robbins. A. J. Am. Chem. Soc. 108, (1986), 335.
- [2] Chimie Organométallique par Didier ASTRUC, ED : EDP science, (2000).
- [3] Physico-chimie inorganique par S.F.A. Kettle, ED : De Boeck Université, (1999).
- [4] N. Kaltsoyannis and P. Scott, *The elements*, Oxford University Press, Oxford, (1999) .
- [5] voir les références 33-50 de chapitre I.
- [6] R. Wietzke, M. Mazzanti, P. Maldivi, M. Remy, J. Latour. M. Inorg. Chem. 41, (2002), 2389.
- [7] P. Pyykkö, Chem. Rev. 88 (1988) 563.
- [8] B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 30, (1991), 1069.
- [9] Shannon, R. D. Acta Cryst. 32, (1976), 751.
- [10] P. Maldivi, V. Vetere, C. Adamo, J. Comp. Chem. 24, (2003), 850.

Chapitre -IV-

**Etude des complexes de type
monocyclooctatétraényle [COTML]⁺
(M⁺³ = Ln et An ; L = bipyridine et terpyridine)**

IV.1. Introduction :

La chimie des composés d'éléments f à ligands poly-azotés ne cesse de progresser ces dernières années [1-4]. La plus grande affinité des molécules hétérocycliques d'azote envers les ions actinides trivalents An(III) comparés à leurs analogues lanthanides trivalents Ln(III), constitue actuellement un domaine d'investigation privilégiée dans le cadre de la différenciation Ln(III)/An(III). De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été entrepris afin de comprendre les facteurs électronique et/ou stérique pouvant influencer leur séparation qui constitue actuellement un des problèmes majeurs auxquels est confrontée l'industrie nucléaire [1-8].

La littérature rapporte de nombreuses utilisations de ses complexes d'éléments f poly-azotés en synthèse organométallique comme catalyseurs [9]. Parmi ces ligands, la terpyridine et ses dérivés exemple de la BTP, qui ont fait l'objet de plusieurs études [6-7]. Ils sont considérés comme les ligands les plus efficaces dans la séparation des radioéléments Ln(III)/An(III).

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à une famille de complexes mono-sandwich de forme générale [COT(M)L]⁺ pour une série de lanthanides et actinides trivalent M^{III} (Ln = La, Ce, Nd et Sm ; An = U, Pu, Am et Cm).

L'objectif principal de cette étude, est de comprendre le mode de coordination M-L (L = bipy et terpy) et la nature des interactions covalentes et/ionique pouvant être mises en jeu dans ce type de systèmes. En effet, ces deux ligands bipyridine et terpyridine, sont souvent associés à des complexes iso-structuraux dans les milieux radioactifs. Leur effet sur la différenciation Ln(III)/An(III) est souvent mentionné dans la littérature récente [5] et donc, nous pourrions savoir si effectivement ce rôle sélectif est présent dans nos complexes étudiés

IV.2. Présentation générale des complexes [COT(M)L]⁺:

IV.2.1. Les ligands bipyridine et terpyridine :

Comme illustré sur la figure 1, la structure des deux ligands bipyridine et terpyridine montre que ces deux molécules poly-azotées sont constituées de l'entité pyridine comme élément de base. La bipyridine est constituée de deux pyridine liées par un pont carboné, alors que la terpyridine est composée quant à elle de trois pyridine. D'où leurs noms simplifiés de la bipyridine et terpyridine. Nous représentons également sur la même figure 1, les deux modes de coordination η^2 -bipyridine et η^3 -terpyridine possibles. Ce mode particulier leur permet en effet de se lier assez aisément à un ion métallique.

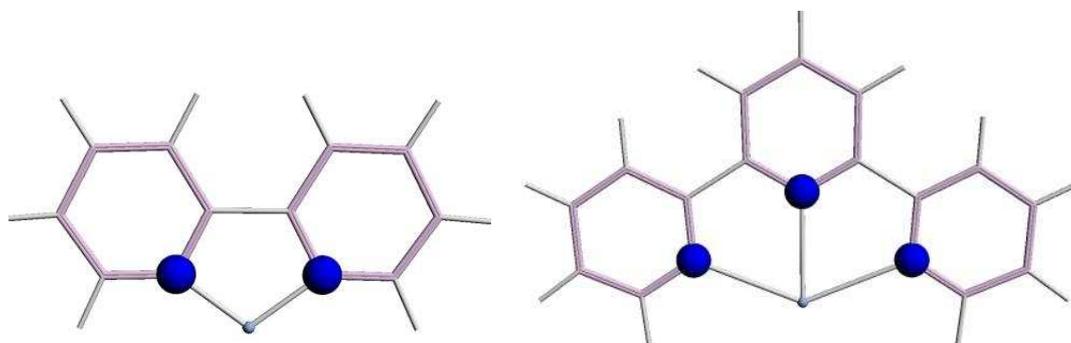


Figure 1 : le mode de coordination η^2 -bipyridine et η^3 -terpyridine.

Afin d'estimer les effets de complexation des ces deux bases de Lewis sur les ions trivalent de lanthanides et actinides (III), nous avons optimisé la géométrie moléculaire des deux ligands à l'état libre. Sur les figures 2 et 3, nous représentons la structure de la bipyridine et terpyridine respectivement obtenue par le calcul DFT et la méthode ZORA/BP86-TZP.

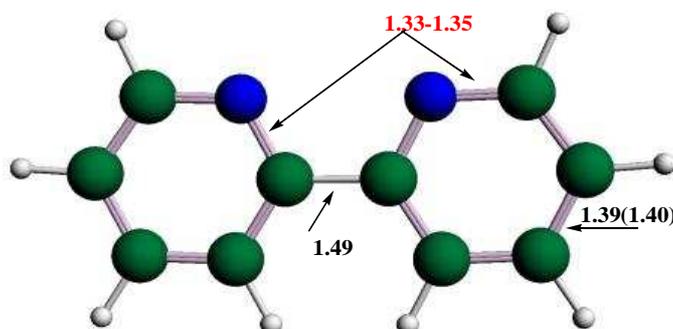


Figure 2 : paramètres structuraux optimisés (Å) de la bipyridine libre.

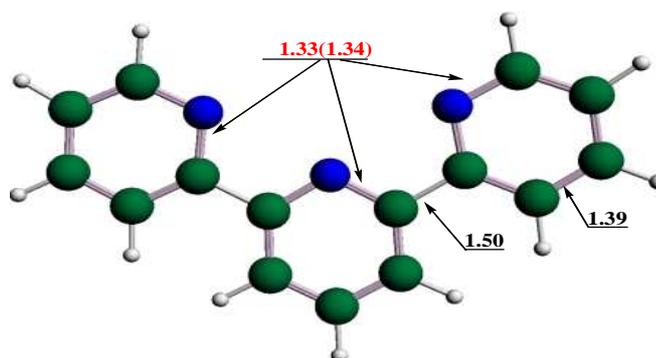


Figure 3: paramètres structuraux (Å) optimisés de la terpyridine libre.

Ces deux molécules se caractérisent par une structure parfaitement plane avec un système fortement aromatique puisque ils obéissent à la règle de Huckel de $4n+2$ électrons π . Cette propriété structurale pourrait être affectée par l'effet de la complexation avec les gros ions des métaux f trivalent. La présence des azotes sur les cycles et de manière symétrique, du fait de leur grande affinité envers les actinides, favoriserait en effet de fortes interactions covalentes avec ces éléments 5f.

IV.2.2. Structure électronique et calcul des OM des ligands libres :

Sur la figure 4, sont représentés les diagrammes d'OM frontières de la bipyridine et la terpyridine obtenus au moyen du calcul DFT/ZORA/BP86-TZP. Les diagrammes montrent que les deux ligands, possèdent des OM frontières occupées à caractère σ essentiellement notamment au niveau de la HOMO (plus haute OM occupée). Pour les OM vacantes quant à elles, elles sont plus haute en énergie et d'un caractère π^* antiliant comme le montre l'allure de LUMO (plus basse OM vacante). Le gap HOMO-LUMO important, témoigne de la stabilité thermodynamique de ces deux bases de Lewis.

Ce qu'il faut noter en outre, c'est la disposition des doublets libres localisés à l'extrémité sur les atomes d'azote. Pour les deux ligands, ces doublets libres sont effet de type σ pour la HOMO et π pour la LUMO.

Il subsiste toutefois des différences électroniques entre ces deux ligands à travers l'analyse de leur diagramme des OM frontières. On note en effet, l'énergie plus basse de la HOMO de la terpyridine. Ceci, suggère une plus forte capacité de donation terpyridine \rightarrow métal par des interactions de type σ . Pour les effets de rétro-donation métal \rightarrow ligand, les OM vacantes de la terpyridine sont aussi plus basse en énergie. Cette capacité pourrait être amplifiée si cette

base se trouverait en présence d'un ion actinide ayant des orbitales $5f^n$ diffuses et partiellement occupées donc potentiellement rétro-donatrices. Ceci, démontre encore une fois, le rôle covalent plus important de la terpyridine et son rôle majeur dans la différenciation Ln(III)/An(III).

Ces propriétés électroniques sont donc déterminantes pour favoriser des interactions covalentes avec les ions actinides $5f$ plus qu'avec leurs analogues lanthanides dont les orbitales $4f$ sont plutôt localisées sur le métal et participent peu dans les liaisons mises en jeu. Des effets de donation ligand \rightarrow métal et rétro-donation métal \rightarrow ligand seront certainement à l'origine de leur rôle sélectif dans la différenciation Ln(III)/An(III) et donc la séparation des radioéléments dans les milieux sensibles des déchets nucléaires.

Nous essayerons donc, à travers l'étude DFT relativiste de la série des composés modèles monocyclooctatétrényl $COT(M)L^+$, de tester ces capacités de donation et de rétro-donation des deux bases de Lewis en question.

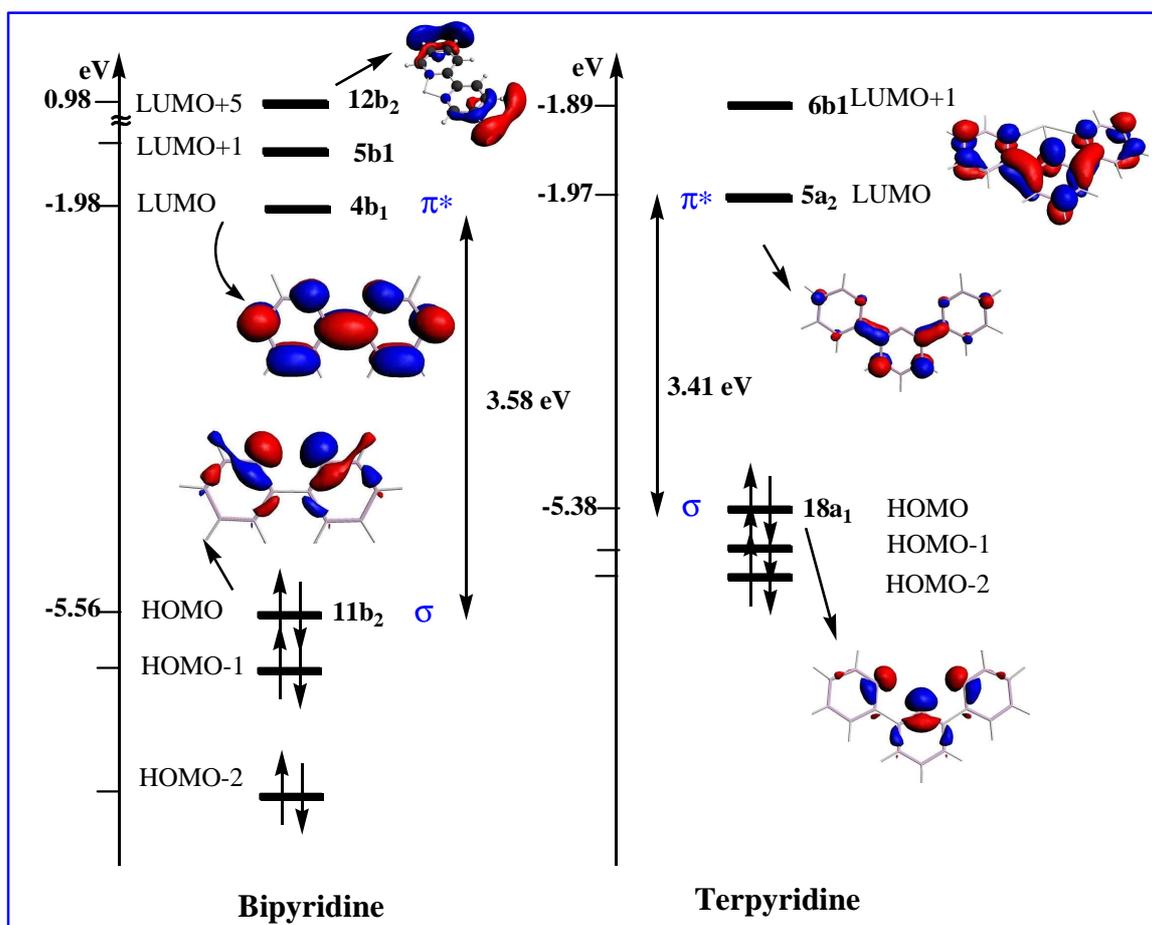


Figure 4 : diagrammes des OM frontières de la bipyridine et terpyridine.

IV.3. Calcul des géométries moléculaires des complexes COT(M)L⁺ :

Afin de pouvoir comparer les ions lanthanides et actinides dans leur état d'oxydation commun III, nous avons calculé la géométrie des systèmes cationiques [COT(M^{III})L]⁺ étant donné que les ligands L= bipyridine et terpyridine sont neutres. L'étude de la différenciation Ln(III)/An(III) a été donc menée sur une série d'éléments trivalents de lanthanides Ln^{III} = La, Ce, Nd et Sm et d'actinides An^{III} = U, Pu, Am et Cm. Ces ions ont en effet, des rayons ioniques assez proches selon un NC = 6 [10]. On pourra alors analyser l'effet covalent et/ou ionique de la bipyridine ou de la terpyridine sur les liaisons M-bipy et M-terpy selon la nature de l'ion f engagé dans le complexe [COTM(L)]⁺ et selon la base utilisée.

Sur la figure 5, est illustrée la structure moléculaire des deux complexes monocyclooctatétrényle cationiques [COTM(bipyridine)]⁺ et [COTM(terpyridine)]⁺ optimisés au niveau ZORA/TZP/(BP86/PW91). La figure montre que le métal central M^{III} trivalent, est pris en étau entre les ligands COT²⁻ et L = bipyridine ou terpyridine.

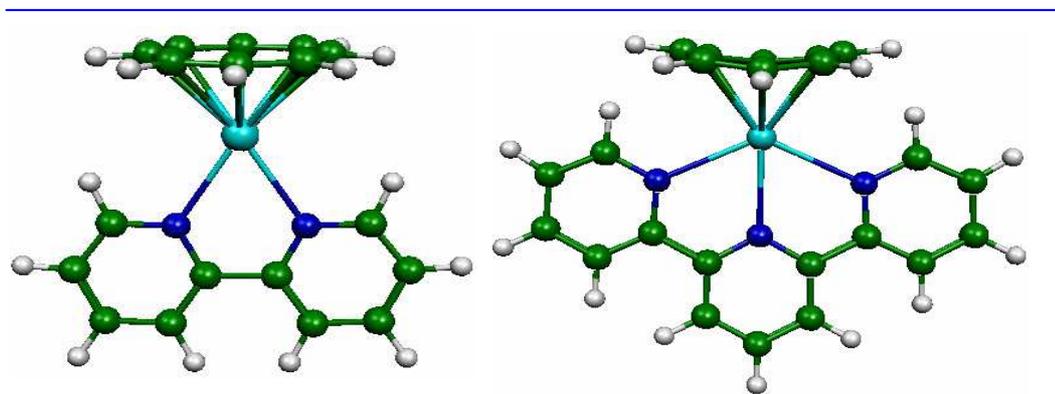


Figure 5 : structures optimisées des complexes [COTML]⁺.

IV.3.1. Cas des complexes bipyridine [COTM(bipyridine)]⁺ :

IV.3.1.1. Analyse structurale :

Les géométries moléculaires des complexes [COTM(bipyridine)]⁺ ont été optimisés en symétrie C_{2v} moyennant les deux fonctionnelles BP86 et PW91. La structure électronique est calculée en spin unrestricted en raison de la nature de ses systèmes à couche ouvertes fⁿ. Pour les deux complexes du néodymium(III) et d'uranium(III) par exemple, nous avons considéré les états multiplet de plus haut spin des ions Nd³⁺(4f³) et U³⁺(5f³). Par conséquent, l'état quadruplet sera celui considéré à l'état fondamental. Les résultats du calcul d'optimisation

sont reportant dans le tableau 1. Dans ce dernier, nous reportons les distances métal-ligand : M-COT, la moyenne M-C(COT) et M-N(bipyridine) ainsi que les autres paramètres géométriques C-C(COT) et N-C(bipyridine) significatifs.

Sur la figure 6, nous illustrons aussi et à titre d'exemple la géométrie moléculaire optimisée des deux complexes [COTM^{III}(bipy)]⁺ des deux ions Nd⁺³/U⁺³ dans leur état de spin quadruplet. Nous représentons également les grandeurs géométriques optimisées considérées dans notre analyse structurale.

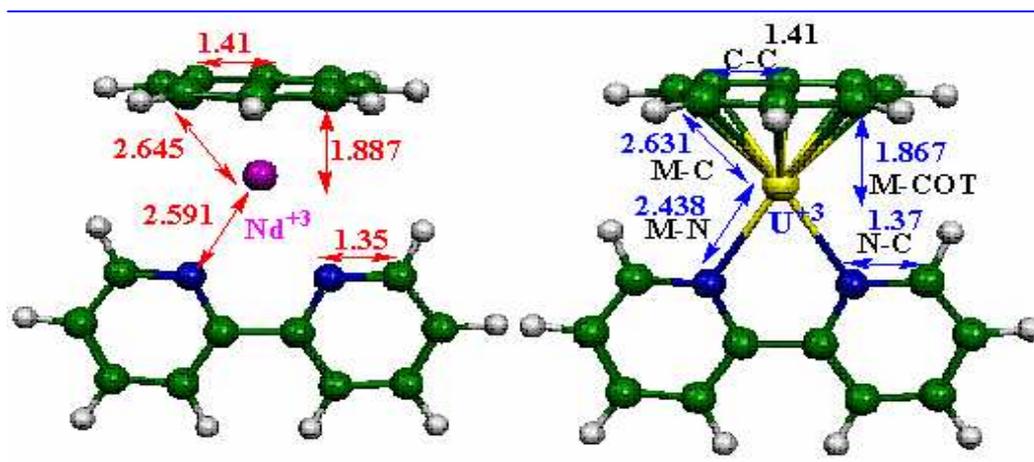


Figure 6 : Structures optimisées et grandeurs géométriques calculées (Å) pour les deux complexes [COTM^{III}(bipy)]⁺ / M = Nd⁺³/U⁺³.

Tableau 1 : Paramètres géométriques (Å) des complexes [COTM^{III}(bipy)]⁺ (M^{III} = Ln et An) calculés par la méthode ZORA/TZP/(BP86/PW91).

Ion(f ⁿ)	état de spin	[COT(M)bipy] ⁺ en C _{2v} GGA : BP86 / PW91				
		M-N	N-C	M-COT	<M-C>	<C-C>
Ce ⁺³ (f ¹)	doublet	2.568/2.570	1.35/1.35	1.910/1.901	2.662/2.654	1.42/1.41
Nd ⁺³ (f ³)	quadruplet	2.591/2.575	1.35/1.34	1.887/1.879	2.645/2.636	1.41/1.41
Sm ⁺³ (f ⁵)	Sextuplet	2.582/ -	1.34/ -	1.895/ -	2.650/ -	1.41/ -
U ⁺³ (f ³)	quadruplet	2.438/2.428	1.37/1.36	1.867/1.855	2.631/2.621	1.41/1.41
Pu ⁺³ (f ⁵)	Sextuplet	2.559/2.571	1.35/1.35	1.844/1.823	2.616/2.600	1.42/1.41
Am ⁺³ (f ⁶)	Heptuplet	2.572/ -	1.35/ -	1.885/ -	2.645/ -	1.42/ -
Cm ⁺³ (f ⁷)	Octuplet	2.564/ -	1.34/ -	1.812/ -	2.596/ -	1.42/ -

Sur les figures 7 et 8, nous représentons la variation des distances internucléaires M-N en fonction de celle des rayons ioniques des ions trivalent Ln^{+3}/An^{+3} selon un NC = 6.

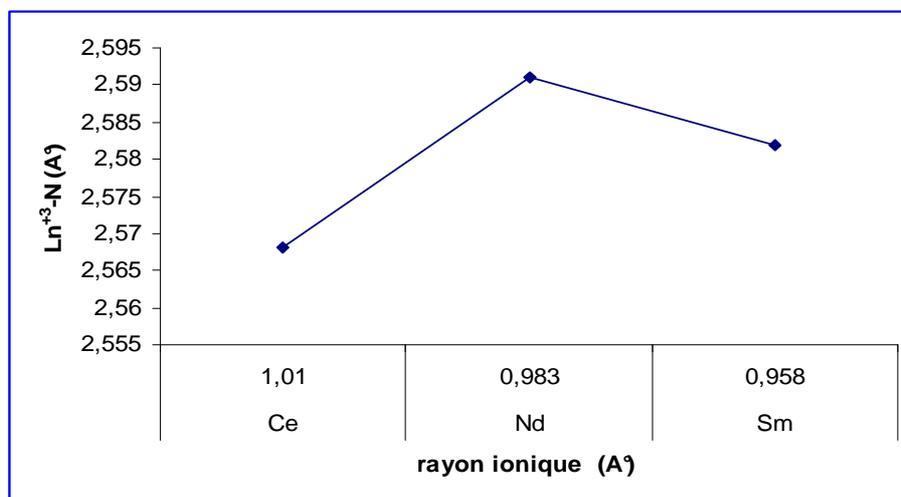


Figure 7 : Distances $Ln^{+3}-N$ dans $[COTLn(bipy)]^+$ en fonction du rayon ionique du métal $Ln(III)$.

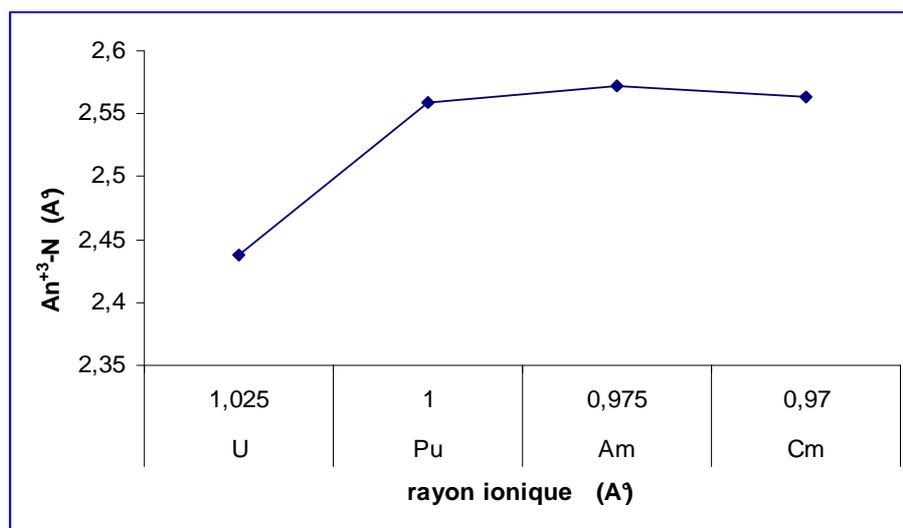


Figure 8 : Distances $An^{+3}-N$ dans $[COTAn(bipy)]^+$ en fonction du rayon ionique du métal $An(III)$.

Nous pouvons constater sur les figures 7 et 8, la déviation significative de l'ion Ce^{+3} pour les éléments lanthanides et celle de l'ion U^{+3} pour les actinides. En effet, la variation des distances Ce-N et U-N ne suit pas celle du rayon ionique. Cela, suggère l'existence d'interactions covalentes ou d'un caractère covalent plus prononcé chez ces deux ions. En effet, il établit que le Cérium(III) possède des orbitales 4f moins contractées que celles de ses homologues lanthanides. Par conséquent, il pourrait présenter un caractère covalent plus marqué de ses liaisons.

Il faut aussi noter, qu'en dépit du fait que le rayon ionique d' U^{+3} est légèrement plus grand que celui de Ce^{+3} de 0.015 Å, la distance U-N calculée est plus petite que Ce-N. Ceci signifie clairement d'un caractère covalent plus fort chez l'uranium(III).

De manière générale, les distances M-N et M-COT reportées dans le tableau 1, sont plus courtes dans le cas des complexes d'actinides (III) que chez leurs analogues des lanthanides(III). À l'exception de l'ion U(III), les distances N-C calculées pour l'ensemble des complexes An^{+3} et Ln^{+3} , sont entre 1.34 et 1.35 Å très proches de celles du ligand bipyridine libre (figure 2). Cette distance N-C dans le complexe d'uranium(III), s'allonge pour atteindre 1.37 Å. De plus, ceci corrobore le raccourcissement inhabituel de la distance U-N déjà notée dans le tableau 1 et la figure 8.

Ces caractéristiques structurales seront discutées au moyen d'une analyse de la structure électronique et orbitale.

IV.3.1.2. Analyse de Mulliken :

Nous avons donc effectué une analyse de Mulliken en spin 'unrestricted' pour les états multiplet les plus stables. Les résultats de cette analyse de la structure électronique sont reportés dans le tableau 2. Dans ce dernier, figurent la densité de spin métallique ($\rho_M = \alpha - \beta$) et les populations des orbitales 4f, 5f des lanthanides et 5d, 6d d'actinides respectivement. La densité de spin calculée est la différence entre les populations α et β du métal. La charge nette globale de l'ion métallique, celle du ligand COT^{-2} et la charge portée par les deux atomes N du ligand bipy sont également reportées. Aussi, nous avons donné les populations de recouvrement des liaisons M-N et N-C.

Dans le cas des complexes du Ce(III) et d'U(III), la densité de leur spin métallique calculé pour les états doublet et quadruplet, est de 0.84 et 2.66 respectivement. Ceci, montre qu'il existe des effets de rétro-donation métal \rightarrow ligand ce qui explique la densité plus faible que celle de l'ion. Il faut noter que la quasi-totalité de cette densité métallique est localisée sur les orbitales 4f des lanthanides et 5f d'actinides. Ce transfert de charge, se traduit par le peuplement des OM antilignes vacantes du ligand bipyridine et donc un allongement des distances N-C directement liées au métal central.

Dans le cas des autres ions, la densité métallique calculée est au contraire, plus importante que celle de l'état de spin. Ce qui signifie, qu'une partie de la densité négative est localisée sur les ligands bipy et COT.

Tableau 2 : Analyse Mulliken des complexes [COT(M)Bipy]⁺¹ ($M^{+3} = Ce, Nd, Sm, U, Pu, Am$ et Cm).

M^{+3}	Dens. spin métal	Charge nette			Popul. orbit. Métallique			Population de recouvrement atom-atom	
		M	N ⁰	COT ⁻²	spin	d	f	M-N	N-C
Ce(4f ¹)	0.84	+0.99	-0.50	-0.21	α	0.81	1.03	0.04	0.21
					β	0.77	0.22	0.02	0.22
					$\alpha+\beta$	1.58	1.25	0.06	0.43
Nd(4f ³)	3.25	+1.01	-0.49	-0.31	α	0.69	3.34	0.02	0.22
					β	0.67	0.13	0.01	0.22
					$\alpha+\beta$	1.36	3.47	0.03	0.44
Sm(4f ⁵)	5.53	+1.04	-0.50	-0.30	α	0.56	5.58	0.02	0.22
					β	0.56	0.07	0.01	0.22
					$\alpha+\beta$	1.12	5.65	0.03	0.44
U(5f ³)	2.66	+0.81	-0.56	+0.11	α	0.90	2.83	0.07	0.18
					β	0.77	0.36	0.03	0.20
					$\alpha+\beta$	1.67	3.19	0.10	0.38
Pu(5f ⁵)	5.23	+0.81	-0.51	-0.05	α	0.69	5.29	0.04	0.21
					β	0.61	0.22	0.02	0.21
					$\alpha+\beta$	1.30	5.51	0.06	0.42
Am(5f ⁶)	6.41	+0.78	-0.48	-0.33	α	0.69	6.40	0.04	0.22
					β	0.56	0.19	0.02	0.22
					$\alpha+\beta$	1.25	6.59	0.06	0.44
Cm(5f ⁷)	7.01	+0.81	-0.49	-0.13	α	0.87	6.99	0.04	0.22
					β	0.59	0.32	0.02	0.22
					$\alpha+\beta$	1.46	7.31	0.06	0.44

Les charges métalliques nettes calculées sont globalement faibles relativement à l'état d'oxydation +3. Ceci, s'explique par la donation forte ligand \rightarrow métal notamment par le cyclooctatétrényle COT dont la charge négative formelle -2 s'affaiblit par transfert de charge COT⁻² \rightarrow M⁺³. Dans le cas du complexe d'uranium, la charge du COT⁻² positif signifie un transfert de charge total COT⁻² \rightarrow U⁺³.

Concernant le ligand bipy, la charge portée par l'atome d'azote supposé neutre, est calculée négative. Dans le cas des complexes de lanthanides Ce⁺³, Nd⁺³ et Sm⁺³, cette charge négative ne subit aucune variation significative, alors que chez le complexe d'U⁺³ notamment elle décroît légèrement négativement. Cette décroissance négative plus importante chez le complexe d'U⁺³, peut s'expliquer par des effets de rétro-donation U⁺³ \rightarrow bipy plus important. A l'exception du complexe d'U⁺³, les valeurs des populations de recouvrement M-N sont plutôt faibles. Celle de U⁺³-N est de 0.10e et témoigne d'un caractère covalent plus fort. Dans le cas des lanthanides, celle de Ce⁺³-N est sensiblement plus grande (0.06e). Les effets

de rétro-donation se traduisent aussi par la faible population N-C du ligand bipy dans le cas du complexe d' U^{+3} qui décroît jusqu'à 0.38e comparée aux autres valeurs obtenues. Cette diminution des populations de recouvrement qui est due à l'effet de la rétro-donation $U^{+3} \rightarrow \text{bipy}$, est tout à fait en accord avec l'allongement de la liaison N-C signalé lors de l'analyse structurale (voir le tableau 1).

Les résultats de l'analyse de Mulliken confirment alors les résultats de l'analyse structurale.

IV.3.1.3. Analyse Orbitale :

Afin d'approfondir l'analyse électronique de ces systèmes, nous avons calculé les OM en spin unrestricted pour les états multiplet les plus stables. Sur la figure 9, nous représentons donc le diagramme comparatif d'OM frontières en symétrie C_{2v} des deux complexes $[\text{COTM}^{3+}(\text{bipy})]^+$ ($M^{+3} = U$ et Nd). Ces deux ions ayant des rayons ioniques très voisins, sont effectivement assez représentatifs des éléments lanthanides et actinides.

Nous avons dessiné sur ce diagramme, les OM de spins α et β les plus significatifs traduisant les interactions M-COT et M-bipy. Nous donnons également sur ce diagramme, les pourcentages % (d/f/M/COT/bipy) représentant le poids orbitalaire métallique et des ligands COT^{2-} et bipy.

Pour les deux complexes, les OM les plus hautes vacantes de symétrie $11b_2$, $8a_2$, $23a_1$ et $19b_1$ sont à caractère essentiellement métallique et affichent des pourcentages variant de 78 à 92 % et 72 à 93 % pour Nd^{+3} et U^{+3} respectivement.

Dans le cas du composé du Néodyme +3, les plus hautes OM occupées SOMO, SOMO-1 et SOMO-2 sont localisées sur le métal avec des compositions orbitalaires à fort caractère métallique 4f (94-98%).

Pour le composé d' U^{+3} , la SOMO et SOMO-1 sont aussi à caractère métallique 5f (93-95%) avec une SOMO-2 plutôt délocalisée entre le métal et le ligand bipy. Cette OM diffère effectivement des autres SOMO avec une composition orbitalaire de 45.4% 5f et 49.2% de ligand. Cette SOMO-2 de symétrie $10b_2$ traduit de fortes interactions covalentes de type rétro-donatrice $U^{+3} \rightarrow \text{bipy}$ avec une participation des orbitales 5f majoritaire.

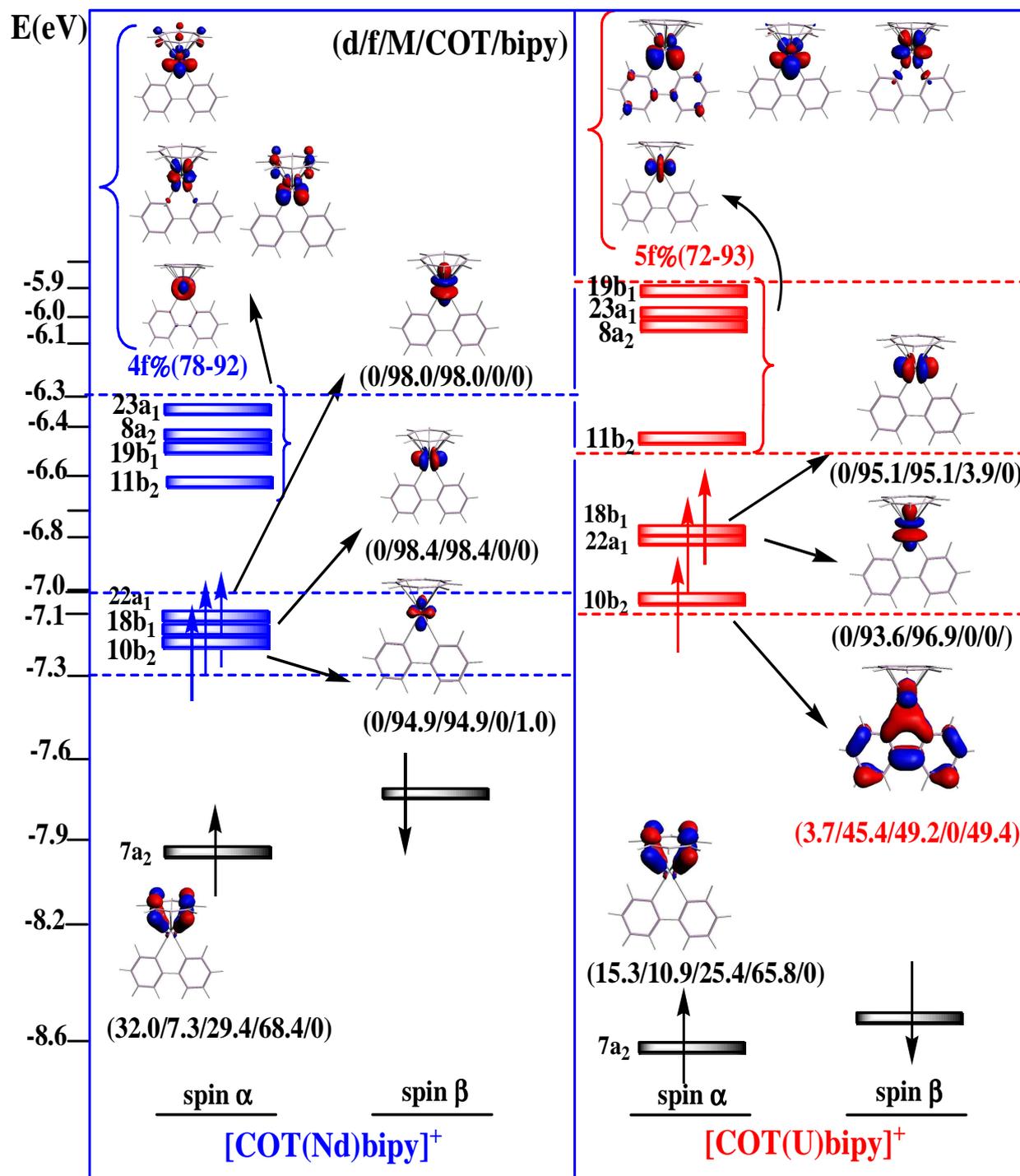


Figure 9 : Diagramme comparatif d'OM frontières des complexes $[COT(M)bipy]^+$ ($M^{+3} = U$ et Nd) dans leurs états quadruplet.

Ces interactions covalentes $U^{+3} \rightarrow \text{bipy}$ constituent donc un facteur de différenciation Nd(III)/U(III) évident et met en évidence le rôle clé que pourrait jouer les orbitales 5f de valence d'actinides relativement à leurs analogues 4f de lanthanides.

La donation ligand \rightarrow métal quant à elle, est traduite par les OM immédiatement inférieures aux SOMO. Il s'agit en l'occurrence de l'OM de symétrie $7a_2$ qui représente le mode de coordination η^8 entre le ligand COT et l'ion métallique. Ce mode est similaire à celui connus des complexes sandwich d'actinocènes et de lanthanocènes ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)₂M.

Dans le cas du complexe du $Ce^{+3}(4f^1)$ calculé dans son état doublet, la figure 10 représente la SOMO de symétrie $10b_2$. Cette OM est similaire à celle de l'uranium la SOMO-2, elle est rétro-donatrice avec un pourcentage orbitalaire $\%(2.1/74.9/77.0/0/21.5)$ des orbitales 4f (74.9%) plutôt élevé mais un caractère de ligand (21.5%) plus faible à celui calculé pour le complexe d'uranium. Elle explique le raccourcissement inhabituel de la liaison $Ce^{+3}\text{-N}$ signalé dans le tableau 1 par rapport aux autres ions lanthanides.

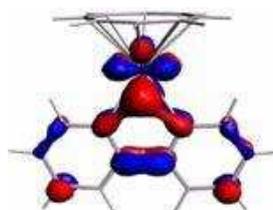


Figure 10: SOMO $10b_2$ du complexe de Ce^{+3} .

Nous donnons dans le tableau 3, les résultats de l'analyse Mulliken des OM obtenus pour le reste des autres éléments lanthanides 4f (Sm^{+3}) et d'actinides 5f (Pu^{+3} , Am^{+3} et Cm^{+3}).

Tableau 3 : pourcentages % et occupations des OM frontières des complexes [COTM(bipy)]⁺
M = Sm^{+3} , Pu^{+3} , Am^{+3} et Cm^{+3} .

OM	[COTSm(bipy)] ⁺				[COTPu(bipy)] ⁺				[COTAm(bipy)] ⁺				[COTCm(bipy)] ⁺			
	occ a	M% d	M% f	bipy %												
10b ₂	1	-	96.7	-	1	-	87.5	8.01	1	-	96.8	-	1	-	97.7	-
18b ₁	1	-	98.9	-	1	-	96.7	-	1	-	97.7	-	1	-	98.2	-
11b ₂	1	-	98.5	-	1	-	94.1	-	1	-	95.4	-	1	-	94.9	-
22a ₁	1	-	98.6	-	1	-	95.1	-	1	-	96.7	-	1	-	85.5	-
19b ₁	1	-	96.4	0.94	1	-	91.6	1.42	1	-	90.6	1.76	1	-	76.9	14.0
8a ₂	0	7.70	67.0	-	0	11.8	71.2	-	1	14.9	52.4	-	1	21.0	5.9	-
23a ₁	0	7.19	68.3	-	0	10.9	73.0	-	0	14.1	50.5	-	1	20.5	6.0	-

De manière générale, ces OM mono-occupées sont d'un caractère métallique majoritaire 4f pour le complexe Sm⁺³ et 5f pour les ions actinides Pu⁺³, Am⁺³ et Cm⁺³.

Dans le cas du Plutonium Pu⁺³, un radioélément très présent dans les déchets nucléaires, l'OM 10b₂ semble se distinguer par un poids du ligand non négligeable de 8.01% de participation de OM π* bipy. Sur la figure 11, nous représentons cette OM frontière : SOMO-4 du complexe [COTPu(bipy)]⁺ du Pu⁺³(5f⁵) calculé dans son état de spin Sextuplet .

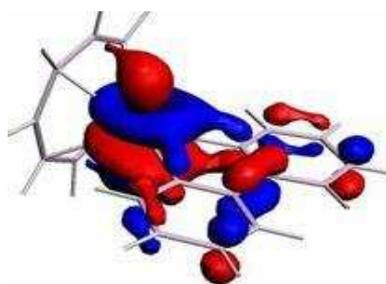


Figure 11 : SOMO-4 10b₂ pour le complexe de Pu⁺³.

Le caractère covalent des orbitales f dans l'interaction métal → ligand reste faible pour les ions Sm⁺³, Am⁺³ et Cm⁺³. L'OM 19b₁ qui présente un poids bipy non nul pour leurs complexes respectives est illustrée sur la figure 12 elle montre la localisation des orbitales f sur le métal et absence quasi-totale d'interactions covalentes métal → bipy. Cette OM est en fait à caractère anti-liant M⁺³-bipy.

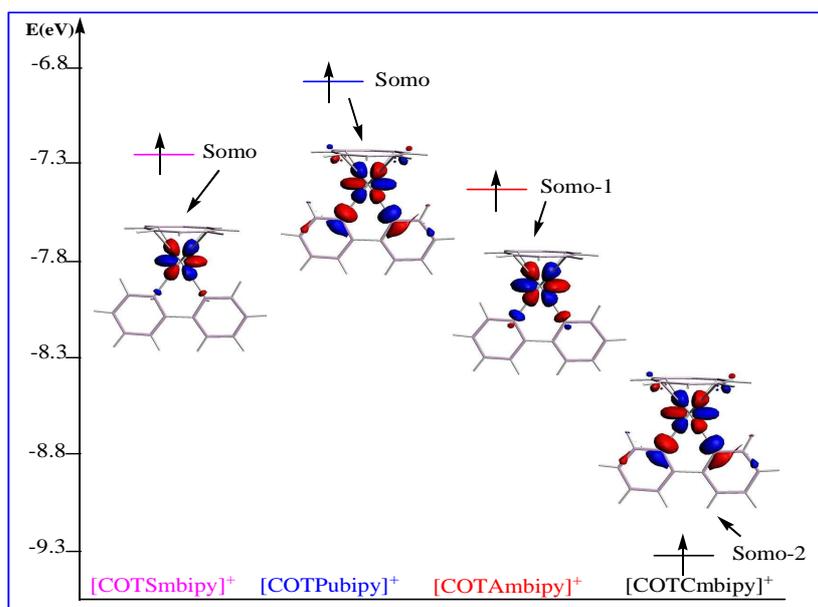


Figure 12 : OM 19b₁ des complexes [COTM_{bipy}]⁺/M = Sm, Pu, Am et Cm.

IV.3.2. Cas des complexe terpyridine [COTM(terpyridine)]⁺ :

IV.3.2.1. Analyse structurale :

Comme dans le cas des complexes [COTM(bipyridine)]⁺, les paramètres structuraux sont obtenus suite à une optimisation unrestricted en symétrie C_{2v} et moyennent les deux fonctionnelles BP86 et PW91. Les résultats du calcul d'optimisation sont reportées dans le tableau 4. Dans ce dernier, nous reportons les distances métal-ligand : M-COT, la moyenne M-C(COT) et M-N(terpyridine, (N_{ax} : axiale et N_{eq} : équatoriale)) ainsi que les autres paramètres géométriques C-C(COT) et N-C(terpyridine) significatifs.

Nous illustrons, sur la figure 13, à titre d'exemple la géométrie moléculaire optimisée des deux complexes [COTM^{III}(terpy)]⁺ des deux ions Nd⁺³/U⁺³ dans leur état de spin quadruplet.

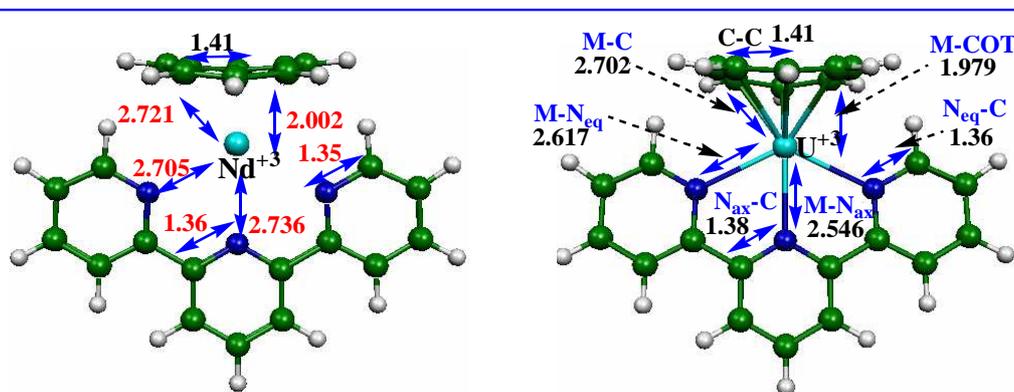


Figure 13 : Structures optimisées et grandeurs géométriques calculées (Å) pour les deux complexes [COT(M^{III})Terpy]⁺ / M = Nd⁺³/U⁺³.

Tableau 4 : paramètres structuraux principales (Å) dans les complexes [COT(M⁺³)Terpy]⁺ / M = An, Ln .obtenue par calcul ZORA/TZP/BP86-PW91, dans leurs états multiplets.

Ion Métal (+3)	[COT(M)terpy] ⁺ GGA : BP86 / PW91						
	M-N _{eq}	N _{eq} -C	M-N _{ax}	N _{ax} -C	M-COT	<M-C>	<C-C>
La	2.759/2.752	1.34/1.34	2.827/2.817	1.36/1.35	2.030/2.019	2.746/2.736	1.41/1.41
Ce	2.662/2.665	1.35/1.35	2.626/2.633	1.37/1.37	2.036/2.030	2.746/2.733	1.41/1.41
Nd	2.705/2.694	1.35/1.34	2.736/2.718	1.36/1.36	2.002/2.000	2.721/2.719	1.41/1.41
Sm	2.693/-	1.35/-	2.723/-	1.36/-	2.043/-	2.752/-	1.41/-
U	2.617/2.612	1.36/1.35	2.546/2.541	1.38/1.38	1.979/1.966	2.702/2.690	1.41/1.41
Pu	2.675/-	1.35/-	2.665/-	1.36/-	1.984/-	2.707/-	1.41/-
Am	2.677/-	1.35/-	2.701/-	1.35/-	2.023/-	2.738/-	1.41/-

La variation des distances M-N (M-N_{ax} et M-N_{eq}) en fonction de celle des rayons ioniques des ions trivalent Lⁿ⁺³/An⁺³ selon un NC = 6 est illustrée sur les figures 14 et 15 respectivement.

On générale, les distances M-N, M-COT et M-C reportées dans le tableau 4, sont plus courtes dans le cas des complexes d'actinides (III) que chez leurs analogues des lanthanides(III), la distance la plus courte est remarquée avec le complexe de l'ion U⁺³.

Les distances N-C calculées pour l'ensemble des complexes An⁺³ et Lⁿ⁺³, sont entre 1.34 et 1.35 Å pour l'azote axiale, et entre 1.35 et 1.36 Å pour l'azote équatorial. Les distances les plus allongées sont celles des deux éléments U et Ce, ce qui est en accord avec le raccourcissement des distances U-N et Ce-N déjà notée dans le tableau 4.

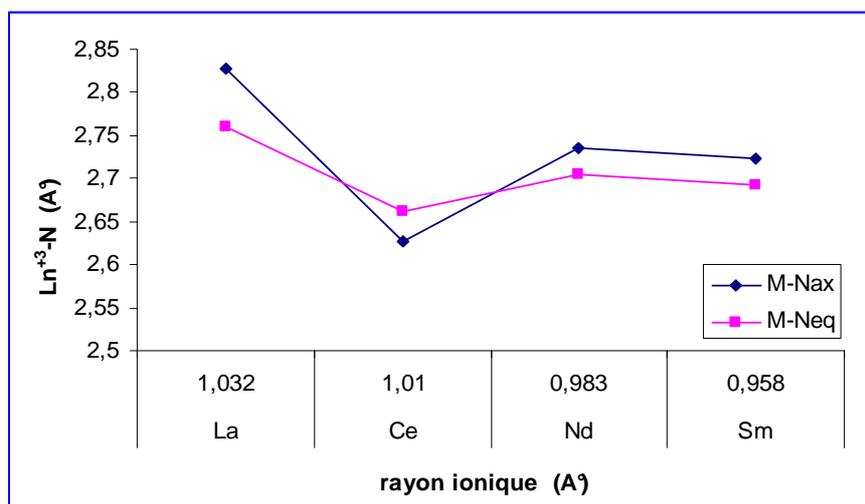


Figure 14 : distances Lⁿ⁺³-N dans [COTLn(terpy)]⁺ en fonction du rayon ionique du métal Lⁿ(III).

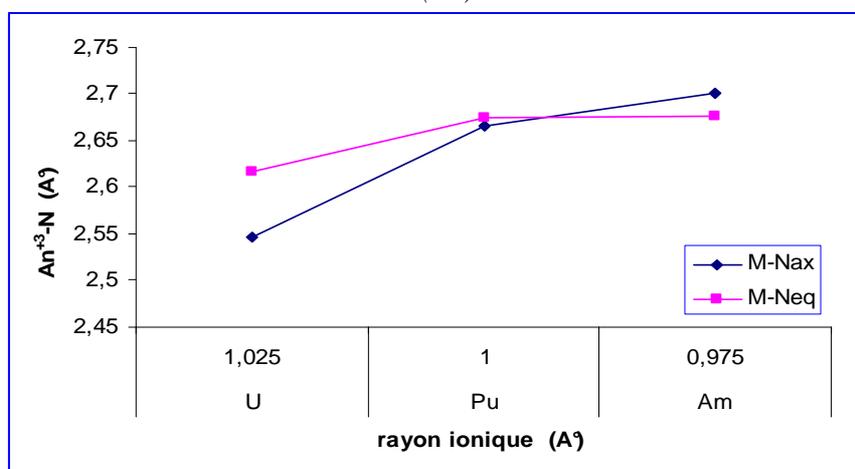


Figure 15 : distances An⁺³-N dans [COTAn(terpy)]⁺ en fonction du rayon ionique du métal An(III).

La distance C-C calculée est de 1.41Å dans tous les complexes, elle est très proche de celle observée dans l'anion cyclooctatétraényle libre qui est de 1.42Å

D'après la figure 14 ,on constate que les distances Ln-N varient selon le rayon ionique +3 à l'exception du Ce(+3) ,c'est toujours à cause de la contraction de ses orbitale 4f ,ces derniers sont moins contractées que celles de ses homologues lanthanides. Et donc, il pourrait présenter un caractère covalent plus prononcé ce qui explique la distance Ce-N plus courte.

La figure 15 montre bien que la variation de la distance U-N et Ce-N ne suit pas celle du rayon ionique, ce qui confirme le caractère covalent plus prononcé chez deux ions.

Il faut signaler que les distances M-N_{ax} sont plus courtes que les distances M-N_{eq} dans les cas des Ce(III) et U(III),par contre c'est la distance M-N_{eq} qui est la plus courtes avec les autres éléments ce qui confirme le caractère π accepteur du ligand terpyridine

Dans la même figure 15, on observe une augmentation des distances Pu-N et Am-N, par rapport à celle d'U⁺³ ,en effet les orbitales atomiques 5f de ces deux éléments devient plus en plus contractées que celles des orbitale du l'U⁺³ et devient proche des celles des Ln⁺³.

IV.3.2.2 Analyse de Mulliken :

Nous avons effectué une analyse de Mulliken en spin 'unrestricted' pour les états multiplet les plus stables. Les résultats de cette analyse sont reportés dans le tableau 5. Dans ce dernier, figurent la densité de spin métallique et les populations des orbitales 4f, 5f des lanthanides et 5d, 6d d'actinides respectivement. La charge nette globale de l'ion métallique, celle du ligand COT⁻² et celle portée par les deux atomes N(N_{eq} et N_{ax}) du ligand terpy sont également reportés. Nous avons donné aussi, les populations de recouvrement des liaisons M-N (M-N_{eq} et M-N_{ax}) et N-C.

La densité de spin calculé pour les complexes de Ce(III) et d'U(III), est faible comparé à l'état de l'ion libre ,ceci s'explique par l'existence d'un effet de rétro-donation métal \rightarrow ligand . Au contraire de ces deux ions, la densité métallique calculée dans le cas des autres ions est plus importante que celle de l'état de spin.

Comme déjà vue dans le cas de la bipy les charges métalliques nettes calculées sont globalement faibles relativement à l'état d'oxydation +3. Ceci, s'explique toujours par la donation forte ligand \rightarrow métal notamment par le cyclooctatétraényle COT dont la charge négative formelle -2 s'affaiblis par transfert de charge COT⁻² \rightarrow M⁺³. Dans le cas du complexe d'uranium, la charge du COT⁻² s'affaiblis jusqu'à -0.05.

La charge portée par les deux atomes d'azote de ligand terpy supposé neutre est négative. Dans le cas des complexes de lanthanides La⁺³, Nd⁺³ et Sm⁺³, cette charge négative ne subit aucune variation significative, alors que chez les complexes d'U⁺³ et Ce⁺³, elle décroît légèrement négativement. Cette décroissance négative plus importante peut s'expliquer par des effets de rétro-donation M⁺³ → terpy et plus important avec l'élément U⁺³.

A l'exception du complexe d'U⁺³, les valeurs des populations de recouvrement M-N sont plutôt faibles. Celle de U⁺³-N_{ax} est de 0.11e plus grande que celle de U⁺³-N_{eq}, cette dernière est de 0.09e ceci est en accord avec le raccourcissement des liaisons U-N_{ax} déjà signalé dans l'analyse structurale, ce qui confirme le caractère covalent plus fort avec l'U⁺³.

Les résultats de l'analyse de Mulliken sont en bon accord avec les résultats de l'analyse structurale.

Tableau5: Analyse de population de Mulliken pour les complexes [COT(M)Terpy]⁺ / (M = La, Ce, Nd, Sm, U, Pu et Am).

M ⁺³	Dens. spin métal	Charge nette				Popul. orbit. Métallique			Population de recouvrement atome-atome		
		M ⁺³	N _{eq}	N _{ax}	COT ²	spin	d	f	M-N _{eq}	M-N _{ax}	M-C ⁻
La	-	+1.08	-0.46	-0.45	-0.48	-	-	-	0.04	0.02	0.46
						α	0.76	0.96	0.03	0.04	0.16
						β	0.72	0.28	0.02	0.02	0.16
Ce	0.72	+1.13	-0.49	-0.51	-0.37	α+β	1.48	1.24	0.05	0.06	0.32
						α	0.64	3.37	0.02	0.02	0.18
						β	0.61	0.11	0.01	0.01	0.16
Nd	3.30	+1.13	-0.47	-0.47	-0.46	α+β	1.25	3.48	0.03	0.03	0.34
						α	0.52	5.62	0.02	0.02	0.16
						β	0.50	0.06	0.01	0.00	0.16
Sm	5.61	+1.10	-0.48	-0.48	-0.43	α+β	1.02	5.68	0.03	0.02	0.32
						α	0.92	2.75	0.05	0.08	0.06
						β	0.74	0.35	0.04	0.03	0.06
U	2.63	+0.90	-0.51	-0.55	-0.05	α+β	1.66	3.10	0.09	0.11	0.12
						α	0.69	5.31	0.05	0.05	0.14
						β	0.57	0.21	0.03	0.02	0.10
Pu	5.29	+0.88	-0.47	-0.49	-0.19	α+β	1.26	5.52	0.08	0.07	0.24
						α	0.68	6.43	0.05	0.03	0.14
						β	0.52	0.17	0.02	0.01	0.08
Am	6.48	+0.85	-0.46	-0.47	-0.21	α+β	1.20	6.60	0.07	0.04	0.22

IV.3.2.3 Analyse Orbitale :

Pour bien illustrer la différentiation au niveau Orbitalaire qui traduit le mode d'interaction entre le métal et le ligand, nous avons construit un diagramme (figure 16) comparatif d'OM du deux complexes demi-sandwich [COT(M)terpy]⁺, (M⁺³ = U et Nd) .

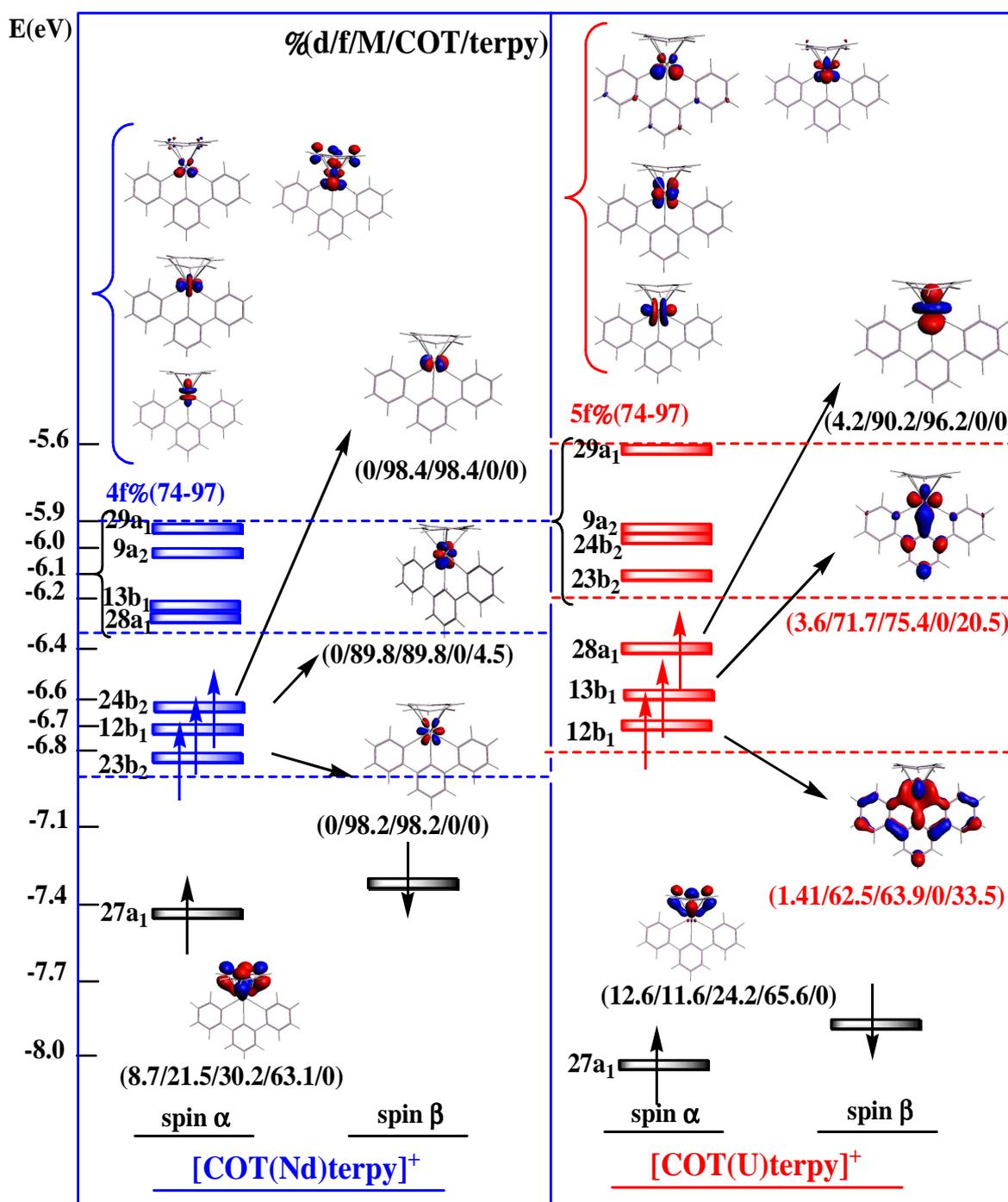


Figure 16 : Diagramme comparatif d'OM de [COT(M)terpy]⁺, (M=U et Nd), dans leurs états Quadruplet.

Le diagramme représenté sur la figure 16, obtenus à partir de nos calculs en spin unrestricted dont les spins α et β sont placés dans des orbitales moléculaires différents.

Nous figurons sur ce diagramme, les OM frontières des deux complexes, les pourcentages d/f/M/COT/terpy représentant le poids orbitalaire métallique et des ligands COT²⁻ et terpy.

Comme dans le cas des complexes de ligand la bipyridine les OM les plus hautes vacantes pour les deux complexes, sont à caractère essentiellement métallique, pour l' U^{+3} sont celles de symétrie 23b₂, 24b₂, 9a₂, et 29a₁ avec un pourcentage de 74-97% et celles de symétrie 28a₁, 13b₁, 9a₂ et 29a₁ de pourcentage de 74-97% pour le Nd⁺³.

Un effet de rétro-donation est remarqué au niveau des OM 12b₁(SOMO-2) et 13b₁(SOMO-1) dans le cas d' U^{+3} , ses OM sont délocalisées entre le métal et le ligand terpy, avec une composition orbitalaire de 62.5% 5f et 33.5% de ligand pour la SOMO-2, et une composition orbitalaire de 71.7% 5f et 20.5% de ligand pour la SOMO-1. Ces deux OM traduisent de fortes interactions covalentes de type rétro-donatrice $U^{+3} \rightarrow$ terpy avec une participation des orbitales 5f majoritaire.

Cet effet est négligeable dans le composé de Nd⁺³, dans ce cas les plus hautes OM occupées SOMO, SOMO-1 et SOMO-2 sont localisées sur le métal avec des compositions orbitalaires à fort caractère métallique 4f (89-98%).

La figure 17 représente la SOMO de symétrie 12b₁ dans le cas de complexe de Ce⁺³(4f¹) calculé dans son état doublet, cette OM est similaire à celle de l'uranium la SOMO-1, elle est rétro-donatrice. Elle explique le raccourcissement inhabituel de la liaison Ce⁺³-N signalé dans le tableau 4 par rapport aux autres ions lanthanides.

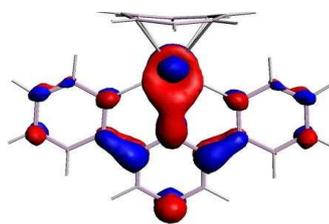


Figure 17: SOMO 12b₁ du complexe de Ce⁺³.

Pour les complexes des éléments Ln⁺³(La, Sm) et An⁺³(Pu et Am) nous reportons dans le tableau 6 les résultats de nos calcul en spin unrestricted, nous figurons sur ce tableau, la composition des OM frontières en pourcentage de l'ion métallique (d/f) (%) et celle des orbitales du fragment la terpy(%).

Pour l'élément La⁺³ qui ne contient pas des électrons f, on remarque bien que ces OM sont localisées sur le ligand la terpy ce qui confirme l'absence totalement d'un effet de rétro-donation entre le métal et le ligand .

La participation des orbitales d dans l'interaction métal → ligand est faible, signalons un pourcentage de 10.1% et 12.6% pour les deux éléments Pu et Am respectivement, et environ de 10.8-23.1 % pour le complexe de Lanthane, il s'agit des orbitales 5d pour ce dernier.

Pour le composé de Pu⁺³ l'OM 12b₁ présente un pourcentage de 14.3 % de terpy, cette OM montre bien un effet de rétro-donation Pu⁺³ → terpy. Cependant dans le cas de son analogue le composé de Sm⁺³, les 5 OM de spin α sont d'un caractère majoritaire métallique, ceci peu s'expliqué par la contraction des orbitales 4f par rapport au orbitales 5f, ces orbitale 4f sont loin de faire une interaction avec le π* de terpy, ce qui est on accord avec la raccourcissement de la liaison Pu-N par rapport à la liaison Sm-N déjà signalé dans l'analyse structurale.

Dans le cas de Am⁺³ ses OM montrent bien l'absence de l'interaction entre le métal et le ligand terpy, ils sont en caractère majoritaire métallique (5f).

Tableau 6: pourcentages % et occupations des OM frontières des complexes [COTM(terpy)]⁺/M = La⁺³, Sm⁺³, Pu⁺³ et Am⁺³.

OM	[COTLa(terpy)] ⁺				[COTSm(terpy)] ⁺				[COTPu(terpy)] ⁺				[COTAm(terpy)] ⁺			
	occ α	M% d	f	Terpy %												
12b ₁	0	2.6	-	95.8	1	-	97.5	-	1	-	82.3	14.3	1	-	95.7	-
23b ₂	0	1.0	92.9	-	1	-	98.9	-	1	-	96.4	-	1	-	96.2	-
13b ₁	0	-	-	98.8	1	-	96.3	-	1	1.09	93.0	-	1	-	96.1	-
24b ₂	0	-	96.5	-	1	-	98.8	-	1	-	96.2	-	1	-	96.9	-
28a ₁	0	10.8	73.3	0.94	1	-	97.6	1.42	1	1.76	92.6	1.76	1	1.35	92.5	-
9a ₂	0	-	-	98.6	0	6.6	64.0	-	0	10.1	61.4	12.1	1	12.6	45.6	-
29a ₁	0	23.1	62.6	-	0	4.0	64.7	-	0	5.4	69.9	-	0	6.9	44.9	-

Les OM occupées les plus haute en énergies (12b₁ et 28a₁) des différents éléments sont illustrées dans la figure 18, à l'exception de l'OM 12b₁ de Pu⁺³ qui représente une interaction entre l'orbitale 5f du métal et l'OM vacante de terpy, les autres OM montrent l'absence de l'interaction métal → ligand.

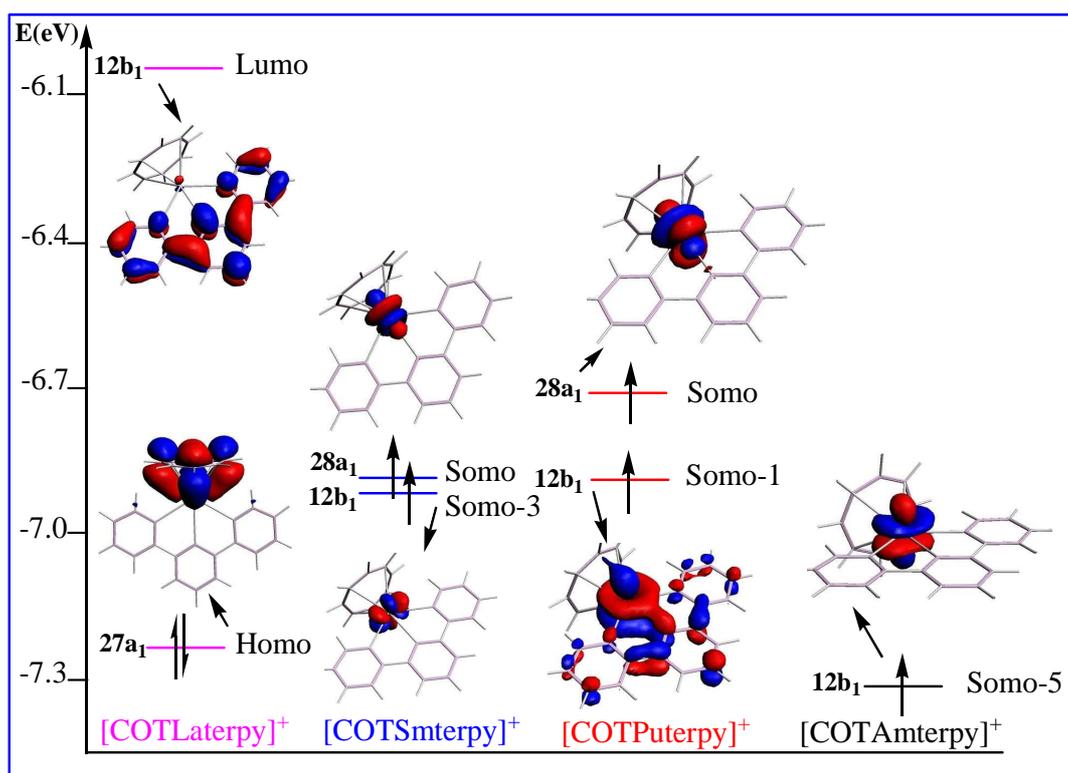


Figure 18 : quelques OMF des composées du La, Sm, Pu et Am.

IV.4. Analyse énergétique : comparaison du deux ligands :

Afin d'analyser la nature d'interaction entre le métal (An, Ln) et les différents deux types de ligands, ionique ou covalent dans ces complexes nous reportons dans les tableaux 1 et 2 la décomposition de l'énergie de liaisons **TBE** (Total Bonding Energy).

Nous donnons également la décomposition de l'énergie d'interaction orbitalaire symbolisée par **E_{orb}** qui traduit le caractère covalent des interactions métal-ligand mise en jeu, l'énergie de répulsion de Pauli **E_{pouli}**, l'énergie électrostatique classique de coulomb **E_{ES}**, et leur somme respective représentent le terme stérique **E_{STR}** sont également reportées dans ces tableaux .Cette dernière traduit le caractère ionique des interactions dans nos complexes étudiées.

Tableau 7 : Décomposition de l'énergie de liaison TBE (eV) obtenus par calcul BP86, ZORA/TZP des composées [COT(M)-bipy]⁺¹, (M=Ce, Nd, Sm,U,Pu, Am et Cm).

Frag-frag	E _{Pauli}	E _{ES}	E _{str}	E _{Orb}	TBE
[COT(Ce)] ⁺¹ -bipy	4.176	-3.850	0.325	-3.728	-3.403
[COT(Nd)] ⁺¹ -bipy	3.170	-3.586	-0.416	-2.611	-3.027
[COT(Sm)] ⁺¹ -bipy	2.912	-3.475	-0.563	-2.364	-2.928
[COT(U)] ⁺¹ -bipy	7.720	-5.709	2.010	-6.158	-4.148
[COT(Pu)] ⁺¹ -bipy	4.235	-4.256	-0.020	-3.368	-3.389
[COT(Am)] ⁺¹ -bipy	3.797	-4.007	-0.209	-2.913	-3.123
[COT(Cm)] ⁺¹ -bipy	3.727	-3.903	-0.176	-2.583	-2.759

Tableau8 : Décomposition de l'énergie de liaison TBE (eV) obtenus par calcul BP86, ZORA/TZP des composées [COT(M)-terpy]⁺¹, (M=La, Ce, Nd, Sm, U, Pu et Am).

Frag-frag	E _{Pauli}	E _{ES}	E _{str}	E _{Orb}	TBE
[COT(La)] ⁺¹ -terpy	3.444	-4.257	-0.812	-2.892	-3.705
[COT(Ce)] ⁺¹ -terpy	5.644	-4.985	0.659	-4.701	-4.041
[COT(Nd)] ⁺¹ -terpy	3.840	-4.383	-0.542	-3.452	-3.994
[COT(Sm)] ⁺¹ -terpy	3.569	-4.266	-0.697	-3.231	-3.928
[COT(U)] ⁺¹ -terpy	8.064	-6.302	1.762	-7.082	-5.319
[COT(Pu)] ⁺¹ -terpy	5.144	-5.045	0.098	-5.036	-4.938
[COT(Am)] ⁺¹ -terpy	4.618	-4.785	-0.166	-4.352	-4.519

Nous illustrons sur la figure 19 les résultats de la TBE, E_{orb} et E_{str} afin de les analyser : Les résultats de la TBE (figure (A)) pour la bipy et la terpy dans le cas des complexes de lanthanide (La^{+3} , Nd^{+3} et Sm^{+3}) sont très semblables, à l'exception de l'élément Ce^{+3} .

Pour les actinides, il y a clairement deux comportements différents à considérer :

1- Les composés d'uranium, Plutonium et de l'Américium sont principalement les plus stables, cette stabilisation semble plus prononcée dans le cas du composé $[COTU^{+3}terpy]^+$.

2- En revanche, les valeurs des TBE pour les composés de Curium sont tout à fait près de ceux des lanthanides.

Dans la figure (B) nous illustrons l'énergie Orbitale (E_{orb}), les composés d'U(III) et de Pu(III) sont beaucoup plus négative que les autres éléments, en raison de l'interaction rétro-donation. Cette interaction est plus prononcée quand le ligand est la terpy.

Pour les composés du Ln(III) (La, Nd et Sm) et les derniers actinides Am et Cm sont très semblables, à l'exception de l'élément Ce(III), une meilleure stabilisation Orbitale apparaît en particulier avec le ligand terpy, ce qui est en accord de ce qui a été signalé lors de l'analyse structurale et celle de Mulliken.

L'énergie stérique (figure (C)), qui explique l'interaction ionique entre les OM des fragments est faible (positif) dans le cas d' U^{+3} due au terme de répulsion de Pauli positif (voir les tableaux 7 et 8) plus prononcées avec ce dernier. Ceci est aussi vrai avec l'élément Ce^{+3} dans le cas de bipy.

Ces résultats sont en bon accord avec les analyses structurales, Mulliken et Orbitales et confirment la prédominance de l'interaction ionique des éléments Ln(III) avec ces ligands (la terpy et la bipy), et une interaction covalente moins prédominante dans le cas des composés de Ce^{+3} et Pu^{+3} , et tout à fait covalente avec le composé de l'élément U^{+3} , avec ces différentes analyses nous avons pu confirmer le pouvoir de la terpyridine dans la différenciation Ln(III)/An(III) par rapport à la bipyridine.

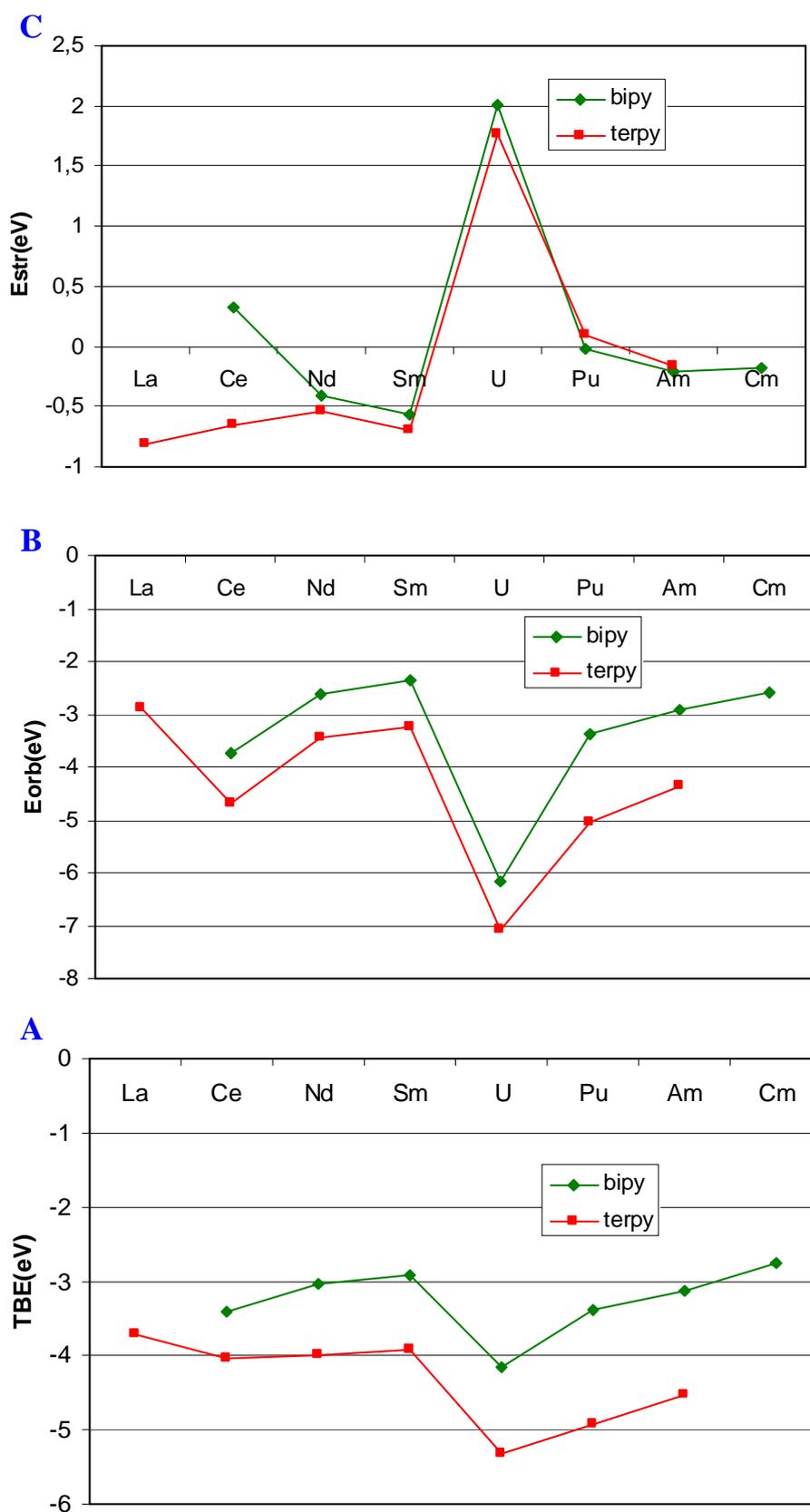


Figure 19: courbes: A: TBE (eV), B: E_{orb} (eV), C : E_{str} (eV)

IV.5. Conclusion :

Les calculs DFT relativistes menés au moyen de la méthode ZORA/TZP/ (BP86, PW91) montrent que les ligands polyazotés tels que la bipyridine et la terpyridine sont d'une très bonne sélectivité dans la séparation des radioéléments Ln(III)/An(III),

Dans cette contribution nous avons rapporté des études DFT de la série de complexes [COT M^{III}L]⁺/ M = Ln(III)/An(III), L= la terpy et la bipy

Les principales conclusions sont :

1- Les résultats obtenus par l'analyse structurales et celles de Mulliken sont en bon accord avec l'analyse orbitale et énergétique, ces derniers montrent bien que la terpy a une meilleure affinité que la bipy avec les éléments 5f, en particulier pour les structures [(η⁸-C₈H₈)Uterpy]⁺. Cela est lié à l'effet rétro-donation métal → ligand plus prononcée pour l'U⁺³, Cela est en accord avec les observations expérimentales quant au pouvoir sélectif des ligands dérivés tels que la BTP.

2- Tous ces résultats montrent bien le rôle crucial des orbitales 5f en particulier dans le cas d'Uranium(III) et de Plutonium(III) .

3- Le problème de la différenciation Ln(III)/An(III) reste un peu difficile dans les cas des éléments 5f comme l'Am⁺³ et la Cm⁺³ à cause de la contraction de leurs orbitales 5f, ces derniers qui viennent d'être plus profondes et peu sensibles à l'environnement chimique ce qui fait que leur interaction avec ces deux ligands semble à celles des Ln⁺³ qui restent toujours ioniques.

4- Nos calculs sont en bon accord à ceux d'Adamo et al. [5], qui ont étudiés le mode d'interaction entre le métal et le ligand la BTP dans les complexes [M(BTP)₃]⁺³.

Références :

- [1] J. C. Berthet, C. Rivière, Y. Miquel, M. Nierlich, C. Madic and M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), 1439.
- [2] J. C. Berthet, Y. Miquel, P. B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuéry, C. Madic and M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002), 3265.
- [3] P. B. Iveson, C. Rivière, D. Guillauneux, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine and C. Madic, *Chem. Commun.*, (2001), 1512.
- [4] C. Rivière, M. Nierlich, M. Ephritikhine and C. Madic, *Inorg. Chem.*, 40, (2001), 4428.
- [5] P. Maldivi, L. Petit, C. Adamo, V. Vetere, *C. R. Chimie*; (2007).
- [6] D. Guillaumont, *J. Phys. Chem. A*.108, (2004), 6893.
- [7] D. Guillaumont, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*.771, (2006), 105.
- [8] M. Mazzanti, R. Wietzke, J. Pecaut, J. M. Latour, P. Maldivi and M. Remy, *Inorg. Chem.* 41, (2002), 2389.
- [9] Christelle RIVIERE ; étude de la sélectivité de molécules extractantes polyazotées dans la complexation des actinides(III) et des lanthanides(III) en solution dans la pyridine anhydre ; université de Paris-Sud (2000).
- [10] Shannon, R. D. *Acta Cryst.* A32, (1976), 751.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de l'étude de la différenciation Lanthanide(III)/Actinides(III), nous avons mis appliqué la méthode DFT relativiste à des familles de complexes organométalliques assez représentatifs.

Dans tous les cas, l'application de la technique de calcul ZORA/BP86/TZP, conduit à des structures géométriques optimisées en bon accord avec les données expérimentales.

La première série des complexes de type sandwich anioniques de formule générale $[\text{COT}_2\text{M}]^-$ a permis de comprendre en premier, le mode de liaison η^8 des ligands cyclooctatétrényles dans ces complexes. Cette étude a mis en évidence un caractère covalent plus prononcé dans le cas des complexes anioniques d'actinocènes : $[\text{COT}_2\text{An}]^-$. Ceci est particulièrement vrai pour le complexe d'uranium(III), avec des distances U-COT plus courtes comparées à celles des Lanthanocènes $[\text{COT}_2\text{Ln}]^-$. Nous avons pu mettre en évidence le rôle décisif des orbitales 5f dans l'interaction métal \rightarrow ligand. Contrairement aux orbitales 4f qui restent essentiellement localisées sur le métal lanthanide et ne participent pas dans les liaisons, les orbitales 5f d'actinides(III) sont plus actives. Cette différence permet de comprendre les facteurs électroniques de la différenciation Ln(III)/An(III).

Le deuxième chapitre portant sur l'étude des complexes $\text{X}_3\text{M-L}$, a permis de démontrer l'importance des effets relativistes dans le traitement des complexes de métaux lourds en l'occurrence, le phénomène du raccourcissement des distances métal-ligand du aux effets relativistes. Dans une deuxième étape, nous avons analysé le mode de liaisons selon le ligand qu'il soit σ donneur (NH_3) ou π accepteur : CO, CN^- , NCMe, pyrazine et pyridine.

Les résultats de cette étude ont montré que la différenciation Ln(III)/An(III) est plus évidente lorsqu'il s'agit d'un ligand π accepteur. Le rôle des orbitales 5f dans ce contexte est certain et permet de mieux stabiliser les liaisons métal-ligand.

Les calculs DFT relativistes entrepris sur la série des complexes $[\text{COTM}^{\text{III}}\text{L}]^+$ ($\text{M} = \text{Ln(III)}$ et An(III) ; $\text{L} = \text{terpy}$ et bipy) ont pu montré que ces ligands poly-azotées : bipyridine et terpyridine, sont très effectivement très sélectifs envers les ions d'actinides(III).

En conclusion, nous avons pu confirmer le rôle important que jouent les orbitales 5f d'uranium dans la covalence des composés d'actinides(III) et en particulier dans le contexte de la différenciation Ln(III)/An(III). Ces orbitales sont loin de rester localisées sur le métal central; elles sont souvent fortement impliquées dans les liaisons métal-ligand.

Nous comptons poursuivre notre étude sur d'autres structures organométalliques des éléments trivalents connues ou non encore déterminées expérimentalement.

ANNEXE

Annexe A : Rappels sur les effets relativistes

Table des matières :

1. Introduction	93
2. Principes fondamentaux de chimie quantique relativiste	93
3. Description des effets relativiste	94
3.1. La contraction des orbitales atomiques s et p	94
3.2. Le couplage spin-orbite	94
3.3. Le terme de Darwin	94
3.4. Les expansions des orbitales atomiques d et f	95
Références	

1. Introduction :

La majeure partie de la structure de la mécanique quantique non-relativiste a été installée entre 1925 et 1927, suivis quelques ans après par l'incorporation de la relativité spéciale de *Dirac*. Alors C'est ironique que *Dirac* lui-même ait pensé que les effets relativistes n'ont aucune importance dans la considération de la structure atomique et moléculaire et des réactions chimiques [1].

En effet ce n'était jusqu'aux années 70 que les conséquences chimiques de la relativité ont été pleinement appréciées. Depuis lors il y a des recherches étendues et plusieurs excellentes revues ont été fait sur le rôle et l'importance des effets relativistes dans la chimie et en particulier pour l'étude théorique de la structure électronique des systèmes contenant des atomes lourds [1, 2, 3, 4, 5], et leurs influence sur les propriétés physique et chimique des éléments lourds.

Signalons ici à titre d'exemple une très bonne revue qui a été écrite par *Pr.Pyykkö* en 1988 [1], cet revue de base est pris des études entreprises spécifiquement sur la chimie inorganique et organométallique.

Dont il a écrit « pour les actinides existants les effets relativistes sont essentiels. »
Donc le but de cette section est de donner définitions brefs des effets relativistes, en basant sur l'article de *Pyykkö*.

2. Principes fondamentaux de chimie quantique relativiste :

Equation de Dirac :

L'équation dépendant du temps de Schrödinger pour un électron avec le fonction d'onde ψ se déplaçant dans un potentiel externe général $V(x, y, z)$ est donné par :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \Psi = \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \dots (1)$$

Afin de rendre la théorie quantique compatible avec la relativité, parce que l'équation de Schrödinger dans le cas non-relativiste elle n'est plus suffisante dans le cas des métaux lourds, donc Dirac a suggéré une équation de la forme (2) pour remplacer l'équation dépendant du temps de Schrödinger.

$$\left[-i\hbar \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta mc^2 + V(x, y, z) \right] \Psi = \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \dots (2)$$

Où $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z,$ et β sont des constantes, c est la vitesse de la lumière.

3. Description des effets relativiste :

Les effets relativistes peuvent être divisés en deux catégories [1, 2, 6, 7, 8] direct et indirecte :

- La première catégorie nommée directe contient :
 - La contraction des orbitales atomiques (s et p).
 - Le couplage spin-orbite.
 - Le terme de Darwin
- La deuxième catégorie nommée indirecte contient :
 - Les expansions des orbitales atomiques (d et f).

3.1. La contraction des orbitales atomiques s et p :

Cette influence relativiste concerne les orbitales atomique de type s et p, ces orbitales devient stable énergétiquement (voir la figure 1) .

Cette effet va s'influence sur les orbitales plus loin du noyau de type d et f

3.2. Couplage spin-orbite :

Un des principales conséquences de l'équation de Dirac pour la chimie provient de sa prévision de spin d'électron. Le couplage spin-orbite est souvent faible pour des électrons de valence [9].

L'expression en unités atomiques de ce terme est :

$$h^{so} = \frac{1}{4c^2} \vec{\sigma} \cdot [\vec{\nabla} V \cdot \vec{p}]$$

En général, Le couplage spin-orbite de manière significative augmente avec l'augmentation de charge nucléaire.

3.4. Le terme de Darwin :

Ce dernier terme est souvent aussi faible pour des électrons de valence alors qu'il a des influences sur les électrons du type s.

L'expression en unités atomiques de ce terme est:

$$h^D = \frac{1}{8c^2} \nabla^2 V$$

3.5. Les expansions des orbitales atomiques d et f :

Les orbitales avec un moment angulaire plus élevé comme d et f n'arrivent pas à proximité du noyau et sont affectées directement par les effets relativistes directs. L'une des causes est l'effet de l'écran fait par les autres électrons de type s et p. Ce qui résulte une expansion principalement des orbitales de d et de f. A cause de ça les orbitales f sont plus déstabilisées.

En effet Ce phénomène fut constaté pour la première fois par *D. F. Mayers* et *R. G. Boyd* et al. [10].

La déstabilisation indirecte des orbitales de d et de f mène à un niveau complètement différent dans le cas non-relativiste ($5f < 6d < 7s$) et relativiste ($7s < 6d < 5f$).

L'expansion est un effet de plus en plus important pour les systèmes contenant d'éléments lourds. Par exemple, avec l'élément U préfère la configuration électronique $5f^3 6d^1 7s^2$ au niveau relativiste que la configuration $5f^4 7s^2$ et ça existe expérimentalement [11, 12, 13], à cause que les orbitales 7s et 6p sont stabilisées, et les orbitales de d et de f sont déstabilisées (voir La figure).

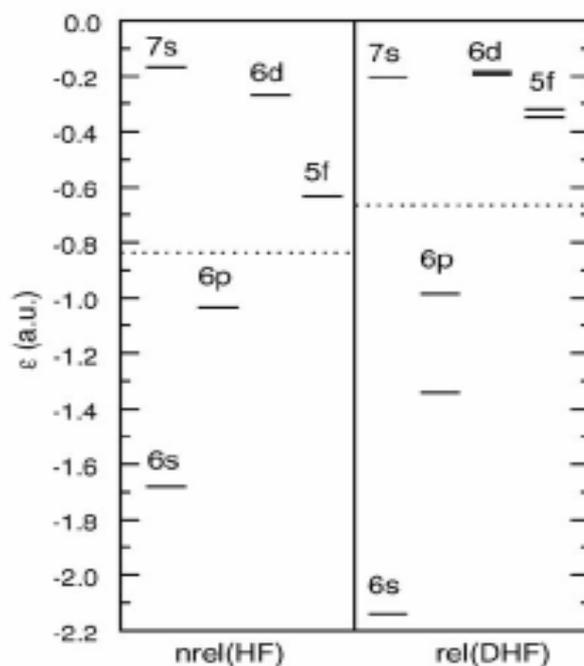


Figure 1 : énergies des orbitales (a.u) par un calcul nonrelativiste (nrel) Hartree Fock et relativiste (rel) de Dirac Hartree Fock. [11]

Pour des éléments f, les effets relativistes visent expliquer les liaisons chimiques dans les composés organométalliques.

Références:

- [1] P. Pyykkö, Chem. Rev. 88, (1988) ,563.
- [2] N. Kaltsoyannis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1997) ,1.
- [3] Michael Seth, Peter Schwerdfeger, Michael Dolg, Knut Faegri, Bernd A. Hess, Uzi Kaldor, Chemical Physics Letters 250, (1996), 461.
- [4] E.M. van Wezenbeek, E.J. Baerends and J.G. Snijders, Theor. Chim. Acta .81, (1991), 139.
- [5] P. Pyykkö, L.L.Lohr, Inorganic Chemistry.20, (1981), 1950.
- [6] N.Kaltsoyannis, B.E. Bursten, Journal of Organometallic Chemistry .528, (1997), 19.
- [7] N. Kaltsoyannis, B. E. Bursten, Inorg. Chem. 34, (1995), 2735.
- [8] N.Kaltsoyannis, Journal of Alloys and Compounds 271–273. (1998), 859.
- [9] E. van Lenthe, J. G. Snijders, and E. J. Baerends ,J. Chem. Phys. 105, (1996) ,6505.
- [10] L. Belkhiri , Thèse de Magister en Chimie, Université Mentouri Constantine. (1994).
- [11] X. Cao, M. Dolg, Coordination Chemistry Reviews. 250, (2006), 900.
- [12] Engelbertus Maria van Wezenbeek, thèse PhD; relativistic effects in atoms and uranium compounds, université Vrije d'Amsterdam, pays bas. (1992).
- [13] Relativistic Electronic-Structure Calculations for Atoms and Molecules Markus Reiher and Bernd Heß , Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Proceedings, Second Edition, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, Vol. 3, ISBN 3-00-005834-6. 479-505, (2000).

Annexe B : présentation générale de l'ADF

Table des matières :

1. Un peu d'histoire	97
2. Quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF	97
2.1. Noyau gelé	97
2.2. Calculs de fragments	97
2.3. Incorporation des effets relativistes	98
2.4. Optimisation des Géométries	99
Références	100

1. Un peu d'histoire :

Le programme fonctionnel de densité d'Amsterdam ADF (en anglais Amsterdam density functional) a une longue histoire, son développement a commencé à la fois les années 70, exact en 1973 par un groupe d'Amsterdam sous la direction de Pr. E.J.Baerends [1-2] avec les développements de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) basée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn et la méthode Kohn-Sham [3-4].

Mais avant ça c'est la méthode Hartree-Fock- Slater ou $X\alpha$ qui a été employée, à ce moment-là le programme a été appelé HFS (Hartree-Fock-Slater). Après ça en 1978, le Pr. T.Ziegler [1-2], avec son groupe Calgary ont participé aussi dans ce développement. Ensuite plusieurs académies ont participé dans ce développement, nous indiquons ici : l'Etats-Unis, Canada, Japon, l'Europe (La Suisse, Allemagne, Hollande, Pologne,...) [5]. Sans oublier à la fin les travaux du groupe SCM qu'ils sont derrière les dernières versions de l'ADF [6].

2. quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF:

2.1. Noyau gelé :

Un important aspect dans l'ADF est l'utilisation d'un noyau gelé (en anglais frozen core). Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Dans ce cas là on ne traite explicitement que les électrons de valence et au même temps on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais l'on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds, le cas de nos complexes.

Dans nos calculs on a choisi un cœur moyen [An5d] et [Ln4d] pour les éléments actinides et lanthanides respectivement, le [1s] pour les atomes du carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O) et le (F) et un cœur [4d] correspondant à l'iode (I). Signalons que dans le cas des méthodes ab initio on utilise le RCP (Relativistic Core approximation), c'est le cas dans le code Gaussienne [7].

2.2. Calculs de fragments :

Le programme d'ADF construit une molécule à partir des fragments, qui peuvent être des

atomes ou plus grands parties, par exemple ligands dans un complexe, groupes fonctionnels ou molécules organiquesetc.

L'utilisation des fragments facilite également l'analyse des énergies. Le programme ADF permet la décomposition de l'énergie de liaison TBE (total bonding energy), en une partie stérique (E_{STR}) qui se compose d'énergie d'interaction électrostatiques E_{ES} (interaction entre les charges portées par les fragments) et l'énergie de répulsion de Pauli E_{pauli} (répulsion entre orbitales doublement occupées).

$$E_{STR} = E_{ES} + E_{pauli}$$

Et une autre partie, c'est l'énergie d'interaction Orbitalaire E_{orb} (interaction entre orbitales frontières, HOMO-LUMO). Donc

$$TBE = E_{STR} + E_{orb} = E_{ES} + E_{pauli} + E_{orb}$$

2.3. Incorporation des effets relativistes :

Le programme d'ADF offre la possibilité d'introduire les effets relativistes en deux différentes manières :

- Par la théorie de premier ordre de perturbation (le prétendu Pauli hamiltonien) [8-9],
- Et plus récemment par ZORA (voir les références de la partie 1 chapitre II) (Zeroth Order Regular Approximation).

Ces deux approximations fournissant une description plus précise des effets relativistes.

-dans nous calculs ont employé la deuxième approximation qui est ZORA.

a. Hamiltonien de Pauli :

$$H_{Pauli} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\nabla^2 V}{8mc^2} + \frac{1}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times p) \equiv H_{MV} + H_D + H_{SO}$$

Le premier terme H_{MV} est le terme de masse-vitesse, la seconde H_D est le terme de Darwin, alors que le terme H_{SO} est l'accouplement spin-orbite.

b. Hamiltonien de ZORA:

L'utilisation du Pauli hamiltonien bien que tout à fait réussi pour tout les éléments sauf les éléments les plus lourds, a quelques inconvénients théoriques ce qui fait la recherche d'une autre approximation qui est ZORA, son hamiltonien étant donné par:

$$\begin{aligned}
 H_{ZORA} &= \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \\
 &= \sum_i p_i \frac{c^2}{2mc^2 - V} p_i + \frac{mc^2}{(2mc^2 - V)^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) + V
 \end{aligned}$$

2.4. Les bases :

Avec l'ADF des orbitales de type de Slater (STO) sont employées, avec le droit de choisir un coeur gelé et relativiste pour chaque atome, dans notre thèse nos calculs ont été faits associées à l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA) en utilisant la base de type triple-zêta polarisées (TZP). Il s'agit d'orbitales de Slater (STO) auxquelles est ajoutée une fonction de polarisation pour tous les atomes.

2.5. Optimisation Des Géométries:

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans l'ADF par Ziegler et autres [10-11]. Elle est exécutée en changeant les coordonnées nucléaires X itérativement jusqu'à ce qu'un minimum dans la surface d'énergie $E(x)$ soit atteint.

Pour les molécules qui ont contenu de couche ouverte des états fondamentaux, (le cas de nos complexes), les calculs ont été exécutés en utilisant tous les deux les formalismes restreints (en anglais RHF, Restrected) et sans restriction (en anglais UHF, Unrestricted).

Donc l'optimisation géométrique a été exécutée dans deux étapes:

- 1) On fait d'abord des calculs en spin-restricted,
- 2) Et à partir de la géométrie obtenue, nous reoptimisons par un calcul en spin-unrestricted; dans le dernier cas, les électrons α et β sont décrits par des OM différents.

Nous avons constaté que les géométries calculées au niveau de spin-unrestricted soient très proches de celles Restricted.

Et pour faciliter la convergence du processus SCF, nous avons utilisé la technique du fractionnement "smearing". Cette technique permettra aux électrons f de se partager sur un plus grand nombre des OM dégénérées. Mais cette technique conduit à des occupations fractionnées des OM à caractère f , et pour enlever cette situation on peut utiliser une série de smear.

Cependant, cette approche n'a aucune sans physiquement, mais sans le fractionnement des électrons f , la convergence SCF est souvent impossible à réaliser.

Références:

- [1] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J Comput Chem.* 22, No. 9, (2001), 931.
- [2] C. Fonseca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde and E.J. Baerends, Parallelisation of the Amsterdam Density Functional Program .
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 36B, (1964), 864.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140A, (1965), 1133.
- [5] T.A. Barckholtz, B.E. Bursten: *Journal of Organometallic Chemistry* .596, (2000), 212.
- [6] ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije University, Amsterdam, Netherlands;
<http://www.scm.com>.
- [7] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
- [8] J.G. Snijders, E.J. Baerends, *Mol. Phys.* 36, (1978), 1789.
- [9] T. Ziegler, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 74, (1981), 1271 .
- [10] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 322, (1988), 88.
- [11] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 95, (1991), 7401 .

Annexe C :

Tableau 1 : configuration électronique des Lanthanides et d'Actinides [14].

Lanthanides	Symb.	Z	Configuration électronique	Actinides	Symb.	Z	Configuration électronique
Lanthane	La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	Actinium	Ac	89	[Rn]6d ¹ 7s ²
Cérium	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Thorium	Th	90	[Rn]6d ² 7s ²
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	Protactinium	Pa	91	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²
Néodyme	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	Uranium	U	92	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²
Prométhéum	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	Neptunium	Np	93	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	Plutonium	Pu	94	[Rn]5f ⁵ 6d ¹ 7s ²
Europium	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	Américium	Am	95	[Rn]5f ⁶ 6d ¹ 7s ²
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	Curium	Cm	96	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	Berkélium	Bk	97	[Rn]5f ⁸ 6d ¹ 7s ²
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	Californium	Cf	98	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	Einsteinium	Es	99	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	Fermium	Fm	100	[Rn]5f ¹² 7s ²
Thulium	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	Mendélévium	Md	101	[Rn]5f ¹³ 7s ²
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	Nobélium	No	102	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²
Lutétiun	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	Lawrencium	Lr	103	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²

Tableau 2 : degrés d'oxydation usuels des Actinides et des Lanthanides [11].

Les Actinides															
élément	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Etat	3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
d'oxydation		4	4	4	4	4	4	4	4	(4)	4				
			5	5	5	5	5	5		5					
				6	6	6	6	6							
					7	7	(7)								
Les Lanthanides															
élément	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Etat				(2)	(2)	2	2			(2)	(2)		(2)	2	
d'oxydation	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	(4)						(4)			4		

Les degrés d'oxydations les plus stables sont en bleu et ceux qui sont très instables sont indiqués entre parenthèses.

Tableau 3 : configuration électronique des Lanthanides et d'Actinides trivalents.

Lanthanides	Symb.	Configuration électronique Ln(III)	Actinides	Symb.	Configuration électronique An(III)
Lanthane	La	[Xe]	Actinium	Ac	[Rn]
Cérium	Ce	[Xe]4f ¹	Thorium	Th	[Rn]6d ¹
Praséodyme	Pr	[Xe]4f ²	Protactinium	Pa	[Rn]5f ²
Néodyme	Nd	[Xe]4f ³	Uranium	U	[Rn]5f ³
Prométhéum	Pm	[Xe]4f ⁴	Neptunium	Np	[Rn]5f ⁴
Samarium	Sm	[Xe]4f ⁵	Plutonium	Pu	[Rn]5f ⁵
Europium	Eu	[Xe]4f ⁶	Américium	Am	[Rn]5f ⁶
Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁷	Curium	Cm	[Rn]5f ⁷
Terbium	Tb	[Xe]4f ⁸	Berkélium	Bk	[Rn]5f ⁸
Dysprosium	Dy	[Xe]4f ⁹	Californium	Cf	[Rn]5f ⁹
Holmium	Ho	[Xe]4f ¹⁰	Einsteinium	Es	[Rn]5f ¹⁰
Erbium	Er	[Xe]4f ¹¹	Fermium	Fm	[Rn]5f ¹¹
Thulium	Tm	[Xe]4f ¹²	Mendélévium	Md	[Rn]5f ¹²
Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹³	Nobélium	No	[Rn]5f ¹³
Lutétiem	Lu	[Xe]4f ¹⁴	Lawrencium	Lr	[Rn]5f ¹⁴

Tableau 4 : paramètres structuraux calculées de I₃MNH₃ en non relativistes (NR) et relativistes (R).obtenue par calcul PW91/ZORA/TZP.

complexe	Ion métal	Etat de spin	Distances (Å)				Angles (°)	
			M-N		M-I		I-M-N	
			NR	R	NR	R	NR	R
I ₃ La-NH ₃	La ⁺³ 4f ⁰	-	3.067	3.012	2.672	2.627	90.0	92.2
I ₃ Ce-NH ₃	Ce ⁺³ 4f ¹	Doublet	2.649	2.584	3.029	2.984	90.2	92.4
I ₃ Nd-NH ₃	Nd ⁺³ 4f ³	Quadruplet	2.657	2.529	3.119	2.979	91.0	91.9
I ₃ Th-NH ₃	Th ⁺³ 5f ¹	Doublet	2.702	2.641	3.097	3.005	91.6	91.7
I ₃ Pa-NH ₃	Pa ⁺³ 5f ²	Triplet	2.705	2.550	3.082	2.983	86.3	96.8
I ₃ U-NH ₃	U ⁺³ 5f ³	Quadruplet	2.703	2.522	3.110	2.978	87.7	91.8
I ₃ Np-NH ₃	Np ⁺³ 5f ⁴	Quintuplet	2.722	2.519	3.188	2.968	88.8	91.3
I ₃ Pu-NH ₃	Pu ⁺³ 5f ⁵	Sextuplet	-	2.531	-	2.988	-	93.1
I ₃ Am-NH ₃	Am ⁺³ 5f ⁶	Heptuplet	-	2.555	-	2.969	-	91.8

Tableau 5: Analyse des OM frontières de F_3M-CO / $M = Ce, Th, Pa, Np, Pu, et Am$.

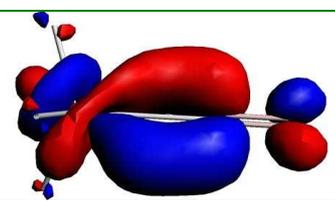
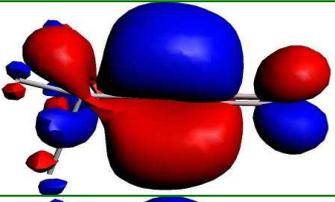
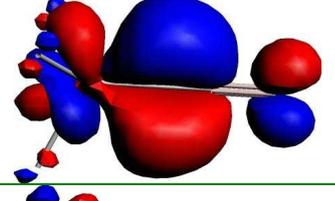
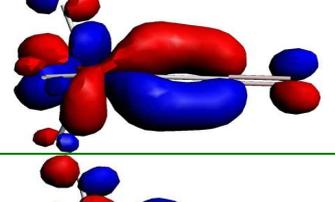
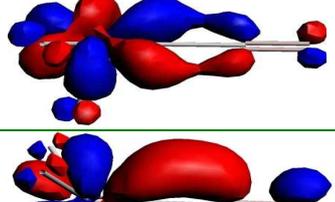
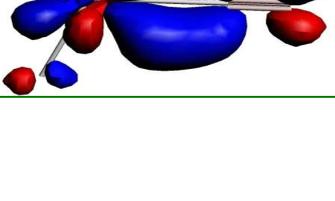
OM	Energie(eV)	(d/f/M/F/CO)%	visualisation
$7e_1$	-4.462	(4.2/71.8/77/0/21.5) OM de complexe de F_3Ce-CO	
$7e_1$	-3.995	(20.6/14.3/37.1/2.2/57.4) OM de complexe de F_3Th-CO	
$7e_1$	-4.578	(12.2/49.8/53.4/0/32.5) OM de complexe de F_3Pa-CO	
$7e_1$	-5.433	(1.6/81.6/83.2/2.9/10.0) OM de complexe F_3Pu-CO HOMO-1	
$8e_1$	-5.944	(0/87.3/87.3/5.2/3.8) OM de complexe F_3Am-CO HOMO-1	
$7e_1$	-5.139	(3.9/76.1/80/2.2/15.5) OM de complexe F_3Np-CO HOMO-2	

Tableau 6: Analyse des OM frontières de $F_3M\text{-NCMe}$ / $M = \text{Ce, Th, Pa, Np, Pu, et Am}$.

OM	Energie(eV)	(d/f/M/F/NCMe)%	visualisation
$8e_1$	-2.923	(3.4/86.5/89.9/0/8.5) OM de complexe $F_3\text{Ce-NCMe}$	
$8e_1$	-3.126	(8.8/51.9/60.7/0/35.8) OM de complexe $F_3\text{Pa-NCMe}$	
$8e_1$	-2.539	(18.9/17.2/37.1/1.0/60.6) OM de complexe $F_3\text{Th-NCMe}$	
$8e_1$	-3.579	(2.6/88.7/91.3/1.1/5.3) OM de complexe $F_3\text{Np-NCMe}$	
$9e_1$	-4.109	(1.1/79.5/80.6/3.0/3.1) OM de complexe $F_3\text{Pu-NCMe}$	
$9e_1$	-4.929	(1.4/89.7/91.1/5.1/0) OM de complexe $F_3\text{Am-NCMe}$	

Tableau 7: Paramètres structuraux (distances (Å), angles (°)) des complexes $I_3M-L/L=$ pyrazine, $M=$ (La, Ce, Nd, U, Pu, Am et Cm) obtenue par calcul ZORA/TZP/PW91.

Ion métal	Etat de spin	Distances			Angles	
		M-N	N-C	M-I	I-M-N	M-N-C
La ⁺³	-	2.635	1.346	3.043	095.8	121.4
Ce ⁺³	doublet	2.519	1.353-1.352	2.964-2.984	100.1-099.2	120.3-123.0
Nd ⁺³	quadruplet	2.530	1.347-1.348	2.953-2.975	098.4-097.6	119.9-123.1
U ⁺³	quadruplet	2.380	1.368-1.366	2.941-2.957	105.7-106.8	122.0-122.2
Pu ⁺³	Quintuplet	2.476	1.349	2.982-2.954	097.5-095.5	123.1-119.9
Am ⁺³	Heptuplet	2.528	1.347	2.976-2.992	097.7-098.2	120.2-122.8
Cm ⁺³	Octuplet	2.494	1.347-1.348	2.926-2.946	098.9-100.0	122.4-120.3

RESUME

RESUME :

Ce travail concerne l'étude théorique d'une série de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides trivalents dans le cadre de la différenciation Ln(III)/An(III). Du fait que les éléments actinides et lanthanides ont des rayons ioniques très voisins, leurs complexes à l'états d'oxydation +3 possèdent des propriétés chimiques et structurales très proches, ce qui fait que leur séparation pose beaucoup de problème auquel est confronté l'industrie nucléaire surtout au niveau des retraitement des déchets nucléaire .

Nous avons mis en oeuvre pour cela des calculs DFT relativistes sur trois séries de complexes de formule générale : X_3M-L , $[(\eta^8-C_8H_8)_2M]^-$ et $[(\eta^8-C_8H_8)ML]^+$ / $M = An^{+3}/Ln^{+3}$, $X =$ halogène, $L = NH_3, CO, CN^-, NCM_e, py, pz$, la bipy et la terpy, afin de comprendre les facteurs ionique et/ou covalent influant sur la différenciation Ln(III)/An(III).

L'étude théorique de ces différentes séries de complexes montre qu'il n'y a aucune facteur de différenciation entre les éléments 4f et 5f dans le cas d'un complexe comprend un ligand σ donneur tel que le NH_3 , par contre lorsque le ligand est un σ donneur et π accepteur comme CO, CN^- et $NCMe$, nous avons observé un caractère covalent important dans le cas des composés des An(III) en particulier avec les éléments Th^{+3}, Pa^{+3}, U^{+3} , faible avec les éléments Np^{+3} et Pu^{+3} et quasi-nulles avec Am^{+3} et Cm^{+3} , ceci est liée au rôle crucial des orbitales 5f, alors que l'interaction entre le métal Ln(III) et ces différentes ligands reste toujours ionique.

Ces résultats sont aussi vrais dans le cas des autres ligands mono et poly-azotés comme la pyridine, la pyrazine, la bipyridine et la terpyridine, ce dernier a montré un grand pouvoir extractif et sélectif dans la différenciation Ln(III)/An(III) .

ABSTRACT:

This work relates to the theoretical study of a series of organometallic lanthanides and actinides trivalent complexes in the framework of the differentiation Ln(III)/An(III). The element actinides and lanthanides have very near ionic radius; their complexes in the oxidation states +3 have very close chemical and structural properties, their separation causes much problems in which the nuclear industry is confronted especially in the reprocessing of the nuclear wastes.

We were performed, a relativistic DFT calculations on three series of complexes of general formula $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{M}]^-$, $\text{X}_3\text{M-L}$ et $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{ML}]^+$, ($\text{M} = \text{An}^{+3}/\text{Ln}^{+3}$, $\text{X} = \text{halogen}$, $\text{L} = \text{NH}_3$, CO , CN^- , NCMe , py , pz , la bipy and the terpy), in order to understand the factors ionic and/or covalent influencing the Ln(III)/An(III) differentiation.

The theoretical study of these various series of complexes shows that there is no factor of differentiation between the element 4f and 5f in the case of a complex contains a ligand σ donor such as the NH_3 , however when the ligand is a σ donor and π acceptor like CO , CN^- and NCMe , we observed a stronger covalent character in the case of An(III) composes in particular with the elements Th^{+3} , Pa^{+3} and U^{+3} , weak with the elements Np^{+3} and Pu^{+3} and very weak with Am^{+3} and Cm^{+3} , this is related to the crucial role of the orbital 5f, whereas the interaction between the metal Ln(III) and these different ligands remains always ionic.

These results are also true in the case of the others ligands mono and poly-azotes like pyridine, pyrazine, bipyridine and the terpyridine, this latter showed a great extractive and selective capacity in the Ln(III)/An(III) differentiation.

الملخص:

هذا العمل يخص دراسة نظرية لسلسلة من المعقدات العضومعدنية لعناصر الأكتينيات و اللانثينيات في إطار المفاضلة Ln(III)/An(III)، هذه العناصر لها أنصاف أقطار أيونية متقاربة ما يجعل مركباتها في حالة التأكسد +3 تملك خصائص كيميائية وهيكلية متشابهة، مما يجعل فصلها يطرح مشكل كبير يواجه الصناعة النووية، خاصة على صعيد معالجة النفايات النووية.

قمنا من أجل هذا بحسابات في إطار الطريقة النسبية (DFT) على ثلاثة سلاسل من المعقدات ذات الصيغة العامة: $[(\eta^8-C_8H_8)_2M]^-$ ، X_3ML ، و $[(\eta^8-C_8H_8)_2ML]^+$ ، ($An^{+3}/Ln^{+3} = M$)، من أجل فهم العوامل الأيونية و/أو التكافئية المؤثرة على المفاضلة Ln(III)/An(III).

دراسة مختلف هذه المعقدات يظهر عدم وجود تباين بين العناصر 4f و 5f عندما يكون الرابطة σ مانح و هي حالة NH_3 ، لكن إذا كان الرابطة من نوع σ مانح و π مستقبل كما CO ، CN^- و $NCMe$ نلاحظ صفة تكافئية مهمة في حالة An(III) بالخصوص مع العناصر U^{+3} ، Pa^{+3} و Th^{+3} ، ضعيفة مع Np^{+3} و Pu^{+3} وتقريباً منعدمة مع Am^{+3} و Cm^{+3} و هذا راجع للدور الفعال للمحطات 5f، فحين يبقى التأثير بين المعدن Ln(III) ومختلف هذه الروابط دائماً أيوني.

هذه النتائج صحيحة أيضاً في حالة الروابط الأخرى أحادية ومتعددة الأزوت كما: $pyridine$ ، $pyrazine$ ، $bipyridine$ و $terpyridine$ ، هذا الأخير اظهر قدرة انتقائية كبيرة في المفاضلة Ln(III)/An(III).